

SÉRIE A, N° 1165

N° D'ORDRE :

2029

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

L. R. LUCE

Agrégé des Sciences Physiques
Professeur au Lycée de Poitiers
Professeur suppléant à l'Ecole de médecine

1^{re} THÈSE. — ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA COURBURE DES
SOLIDES SUR LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES ET
ÉLECTROLYTIQUES AUXQUELS ILS PARTICIPENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Novembre 1928** devant la Commission d'examen

Président : M. COTTON.

Examineurs { MM. AUGER.
MOUTON.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

SÉRIE A, N° 1165

N° D'ORDRE :

2029

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

L. R. LUCE

Agrégé des Sciences Physiques

Professeur au Lycée de Poitiers

Professeur suppléant à l'Ecole de médecine

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA COURBURE DES
SOLIDES SUR LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES ET
ÉLECTROLYTIQUES AUXQUELS ILS PARTICIPENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Novembre 1928** devant la Commission d'examen

4 DEC

Président : M. COTTON.

Examineurs { MM. AUGER.
MOUTON.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1928

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires..	{	P. PUISEUX.	H. LEBESGUE.
		V. BOUSSINESQ.	A. FERNBACH.
		A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	

Professeurs	{	EMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT...	Minéralogie.
		H. ANDOYER.....	Astronomie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		G. URBAIN.....	Chimie minérale.
		ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY...	Physique.
		CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
		LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD..	Botanique.
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.		
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.		
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.		
G. JULIA.....	Mathématiques générales.		
A. JOB.....	Chimie générale.		
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.		
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie appliquée.		



E. HÉROUARD... Zoologie.	E. DARMOIS..... Physique.
E. PECHARD.... Chimie (Ens. P. C. N.).	G. BRUHAT..... Physique.
V. AUGER..... Chimie analytique.	H. MOUTON..... Chimie physique.
M. GUICHARD... Chimie minérale.	L. JOLEAUD..... Paléontologie.
A. GUILLET.... Physique.	M. JAVILLIER.... Chimie biologique.
C. MAUGUIN... Minéralogie.	A. DUFOUR..... Physique (P.C.N.).
L. BLARINGHEM	F. PICARD..... Zoologie (Evolution
A. MICHEL-LÉVY	des êtres organisés
A. DEREIMS.... Géologie.	ROBERT-LÉVY.... Zoologie.
R. DONGIER.... Physique du globe.	L. DUNOYER..... Optique appliquée.
A. DENJOY..... Calcul diff. et int.	A. GUILLIERMOND.
H. BENARD..... Physique (P.C.N.).	A. DEBIÈRE..... Radioactivité.

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A Monsieur G. REBOUL

Professeur à la Faculté des Sciences de Poitiers

Hommage de respectueuse reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA COURBURE DES SOLIDES SUR LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES ET ÉLECTROLYTIQUES AUXQUELS ILS PARTICIPENT

Par L. R. LUCE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans l'étude des phénomènes auxquels participent les corps solides ou liquides, on écarte souvent, en première approximation, les cas où des actions superficielles sont susceptibles d'intervenir. On est ainsi conduit à énoncer des lois simplifiées qui suffisent à interpréter les faits dans les conditions les plus habituelles.

Ces lois cessent d'être en accord avec l'expérience dès qu'il est impossible de négliger l'influence des surfaces de séparation. C'est ce qui a lieu pour les phénomènes purement superficiels ou encore quand on considère des systèmes dans lesquels l'une des phases est formée de fragments très petits ou présente une surface poreuse. Des exemples bien connus peuvent être empruntés à divers domaines : les lois de l'hydrostatique élémentaire n'interprètent pas les actions capillaires ; le retard à l'ébullition est inexplicable par les lois classiques de l'équilibre d'un liquide en présence de sa vapeur ; l'énoncé habituel de la règle des

phases réserve le cas où les forces d'origine capillaire ne sont pas négligeables.

L'importance de la configuration superficielle se révèle aussi dans de nombreuses réactions chimiques ainsi que dans les phénomènes d'électrolyse. L'action catalytique des corps divisés ou poreux est bien connue. Nous verrons en outre, au cours de ce travail, que la forme d'un solide influe sur sa vitesse d'attaque par un fluide et que les régions anguleuses des électrodes sont celles où apparaissent de préférence les ions.

A quoi peut-on, en définitive, attribuer, dans les actions chimiques, cette intervention de la surface quand sa nature est partout la même ? Son étendue, les intervalles capillaires qu'elle délimite, la courbure moyenne en ses divers points peuvent *a priori* intervenir. Or, le plus souvent, le premier facteur est seul envisagé alors que, dans bien des cas, il n'est nullement évident que les deux autres ne jouent aucun rôle. D'ailleurs, il ne saurait suffire à l'explication de tous les faits ; Becquerel (1), en effet, a souligné l'importance des intervalles capillaires et, plus récemment, M. Reboul (2) a mis en évidence celle de la courbure des solides dans les réactions entre solides et gaz.

Il m'a paru intéressant d'étudier l'influence de ce dernier facteur dans des réactions de natures très variées, en particulier, quand le milieu réagissant est liquide, puis d'en rechercher l'explication. Ensuite, j'ai été amené, dans le même but, à étudier quelques phénomènes électrolytiques.

Dans le Chapitre premier, je recherche dans quels cas et à quelles conditions, la méthode de Fizeau permet de mesurer, en valeur relative, l'épaisseur d'altérations légères produites à la surface des solides.

Dans le Chapitre II, je précise les conditions à réaliser

pour que l'influence de la courbure se manifeste avec intensité dans les actions chimiques ; je donne les détails de mes expériences, leurs résultats et je montre que le phénomène est très général.

Dans le Chapitre III, j'étudie comment varie, en fonction du temps, la vitesse d'attaque d'un fil par un fluide quand la réaction engendre un dépôt de sel transparent à la surface du fil.

Dans le Chapitre IV, j'essaye d'interpréter les résultats obtenus. Deux hypothèses possibles sont développées et discutées et je montre que l'une d'elles, sans s'imposer, permet de mieux rendre compte, non seulement des faits énumérés au cours de ce travail, mais encore des résultats des recherches de divers expérimentateurs.

Enfin, dans le Chapitre V, j'étudie l'influence de la courbure dans les phénomènes électrolytiques et je tente d'en trouver l'explication.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Poitiers durant les années 1920-1923 et 1926-1927, mes obligations professionnelles m'ayant obligé pendant environ trois ans d'en interrompre la partie expérimentale. M. Reboul m'a donné l'idée de ces recherches et n'a cessé d'en suivre les résultats ; il a mis, avec la plus grande bienveillance, les ressources de son laboratoire à mon entière disposition et a été pour moi un guide précieux dont les encouragements et les conseils ont grandement facilité ma tâche. Qu'il me permette de lui exprimer ici l'assurance de ma vive et respectueuse reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

Mesure de l'épaisseur des altérations légères formées à la surface d'un solide. Méthode de Fizeau.

Dans l'étude de certains phénomènes, il est utile de mesurer, au moins en valeur relative, l'épaisseur des altérations légères formant une lame mince à la surface d'un solide préalablement attaqué par un fluide. *A priori*, cette mesure peut se faire de deux manières : a) par pesée ; b) en utilisant un procédé optique.

La première méthode est évidemment inapplicable si l'altération est très faible et la surface du solide, peu étendue ; elle l'est encore quand l'épaisseur de la couche mince n'est pas uniforme et que l'on désire précisément comparer ses valeurs en chaque point. Il faut alors recourir à des procédés optiques tous basés sur des phénomènes d'interférence par transmission ou réflexion. Dans ce qui suit, le solide est presque toujours un métal et son opacité oblige à n'employer que les seconds de ces procédés.

Le principe en est le suivant : un faisceau lumineux se divise en deux parties qui, se réfléchissant séparément sur les deux faces de la lame mince, prennent l'un par rapport à l'autre un retard que l'on mesure. En général ce retard est dû à des causes multiples : épaisseur de la lame, changements de phase par réflexion ou réfraction ; mais si ces derniers sont bien connus, l'épaisseur peut être déterminée. Il en est ainsi dans le cas des corps transparents

comme le verre pour lesquels le changement de phase est zéro ou π , tout au moins au voisinage de l'incidence normale.

Une méthode simple, qui permet d'effectuer rapidement un grand nombre de mesures, est celle que Fizeau (3) a indiquée dans le cas de l'iodure d'argent et qui a été utilisée en particulier par Mascart (4), par Meslin (5) et par Vincent. On en trouve un exposé et une discussion dans un mémoire de Vincent (6). Il résulte de cette discussion que la méthode de Fizeau fournit de bons résultats pour les couches d'iodure dont l'épaisseur ne dépasse pas 600 à 650 μ .

Dès lors, en principe, la mesure rapide de l'épaisseur d'air e , équivalente optiquement à celle d'une lame mince d'iodure déposée sur argent, se fait aisément : la lame est examinée par réflexion à la lumière du jour sous une incidence quasi-normale ; les Tables de Wertheim ou de Rollet (7), concernant les anneaux transmis, font de suite connaître e .

La même méthode est encore applicable au sulfure d'argent. En effet Wiener (8) a mesuré l'épaisseur d'une couche mince d'argent en la transformant moitié en iodure, moitié en sulfure ; les résultats furent tout à fait concordants.

J'ai cru pouvoir l'appliquer aussi aux sels haloïdes d'argent et de cuivre ainsi qu'au sulfure de ce dernier métal pour les raisons suivantes. Quand on suit la marche de l'une des réactions engendrant ces corps, ce que l'on fait en reproduisant dans chaque cas l'expérience du grain d'iode (Fizeau), on voit se succéder, dans l'ordre régulier, les teintes des anneaux de Newton. Ainsi, voici les colorations successives obtenues de la périphérie au centre après dépôt d'une goutte d'eau iodée sur une lame de cuivre :

Jaune brun. — Brun. — Rouge clair. — Violet, Indigo, Bleu (pâles). — Verdâtre. — Région pâle presque blanche

allant du verdâtre au jaunâtre. — Jaune vif. — Orangé. — Rouge clair. — Bleu. — Vert. — Jaune. — Rouge mordoré.

Cette suite s'identifie de façon presque parfaite avec celle des anneaux de Newton à centre blanc.

Il y a cependant une petite divergence : après le rouge carmin, la région foncée passant du violet au bleu et indiquée par les Tables est remplacée par une zone pâle ; mais l'objection n'est pas à retenir car, en raison du grand pouvoir réflecteur du métal, les teintes peuvent être lavées de blanc.

On pourrait aussi songer à assimiler la suite précédente à celle des anneaux réfléchis à partir du jaune orangé (215μ) en pensant que les teintes correspondant aux épaisseurs plus petites ne se détachent pas en raison de la couleur naturelle du cuivre ; mais cette identification n'est pas possible car la région pâle blanchâtre correspondant au passage du verdâtre au jaunâtre est très nette alors qu'elle devrait être remplacée par une zone franchement verte.

La conclusion est la même pour tous les sels haloïdes d'argent et de cuivre et pour le sulfure de cuivre ; leurs teintes se succèdent comme celles des anneaux transmis, leur éclat seul diffère. En outre, la représentation graphique de phénomènes analogues, d'une part avec l'iodure d'argent, d'autre part avec l'un des sels ci-dessus mentionnés fournit toujours des courbes de même allure ; une pareille concordance ne se comprendrait guère si l'emploi de la méthode de Fizeau, légitime dans le premier cas, ne l'était pas dans les autres.

En résumé, cette méthode, appliquée dans ces divers cas, permet sans appareillage spécial : 1° d'apprécier des quantités de substances que les meilleures méthodes d'analyse chimique ne permettraient de mesurer qu'avec de très grandes difficultés ; 2° de comparer rapidement les épaisseurs d'une couche mince transparente en ses divers points.

Voici quelques remarques sur l'application de ce procédé de mesure et sur sa précision :

1° Les Tables ne donnent que les mesures relatives des épaisseurs. Pour obtenir les vraies valeurs, il faudrait connaître, en outre, l'indice de réfraction du sel et les pertes de phase par réflexion à la surface du métal. Mais, pour les phénomènes étudiés dans ce qui suit, la connaissance de ces vraies valeurs ne modifierait en rien les conclusions que l'on peut tirer des valeurs relatives trouvées.

2° La méthode n'est acceptable que pour des épaisseurs optiques ne dépassant pas 600 à 650 μ . Au delà, les teintes sont de plus en plus ternes et, en raison de la dispersion due au sel, ne se succèdent plus fidèlement suivant l'échelle de Newton. Toute mesure précise, par la méthode indiquée, devient dès lors impossible. D'ailleurs, en raison du but poursuivi dans ce travail, les conséquences que l'on peut tirer des expériences décrites sont d'autant plus nettes que les épaisseurs des altérations sont plus faibles.

3° Une certaine difficulté réside dans l'appréciation des couleurs d'autant plus qu'elles ne se manifestent pas avec le même éclat dans tous les cas en raison du pouvoir réflecteur sur les deux faces de la lame, variable avec la nature du dépôt et du métal et surtout grand pour l'argent. Il en résulte que les teintes sont plus ou moins lavées de blanc. Aussi, la mesure de l'épaisseur d'une lame mince de nature donnée exige-t-elle un apprentissage que l'on fait commodément ainsi : on provoque sur un solide auxiliaire la formation de ce dépôt et on suit, table en main, l'apparition des colorations ; on arrive alors rapidement à les désigner sans ambiguïté.

4° Une autre difficulté provient de la discordance que présentent les Tables suivant les divers auteurs. Il résulte de la comparaison des Tables de Wertheim et de Rollett (comparaison malaisée dans certaines régions parce que les teintes mentionnées ne sont pas rigoureusement les mêmes)

qu'entre 110 et 380 $\mu\mu$ la discordance atteint rarement 5 o/o. Entre 380 et 680 $\mu\mu$, elle n'atteint guère que 7 o/o. Par contre le désaccord est beaucoup plus grand pour les lames très minces (25 o/o dans le blanc brunâtre). Les nombres figurant au cours de ce travail correspondent, à peu d'exceptions près, à la région d'accord satisfaisant.

Je me suis presque toujours servi des Tables de Wertheim, car, dans les limites où je les utilise, elles contiennent un nombre de teintes plus grand que celles de Rollett et, par suite permettent une détermination plus précise.

La précision est grande dans les zones suivantes : 109 à 166 $\mu\mu$ et 268 à 294,5 $\mu\mu$ car, d'une part les teintes repérées sont suffisamment distinctes pour pouvoir être désignées sans hésitation avec un peu d'habitude et, d'autre part, les variations d'épaisseurs correspondantes sont faibles. Elle est encore bonne, pour la première raison, dans la région terminale à partir de 413 $\mu\mu$ bien que les épaisseurs successives diffèrent parfois beaucoup. Par contre entre 200 et 255 $\mu\mu$, la mesure devient délicate car la table ne mentionne que deux teintes très voisines pour des valeurs très différentes : bleu verdâtre (215) et vert bleuâtre (252,5). Pour la même raison, la difficulté est la même entre 300 et 350 $\mu\mu$. On remédie assez aisément à cette difficulté en utilisant le procédé indiqué plus haut : sur un cône auxiliaire recouvert du même dépôt, les colorations sont juxtaposées dans l'ordre même de la Table et, dans chaque cas douteux, on peut, par comparaison, déterminer l'ordre d'interférence sans grande erreur.

5° La méthode ne s'applique en toute rigueur qu'à un nombre limité de cas. Mais il arrive quelquefois qu'une altération d'épaisseur croissante présente plus ou moins grossièrement les teintes de l'échelle de Newton ; c'est ce qui se produit parfois quand le métal d'un sel en solution se précipite sur un métal convenable plongé dans le liquide (ex. : Cu et AuCl_3).

C'est que les couches métalliques minces sont absorbantes, le changement de phase par réflexion à leur surface n'est ni zéro ni π ; il n'est d'ailleurs pas bien connu, même pour l'incidence normale. Dans ces cas, si les colorations ne permettent plus d'effectuer des mesures, du moins, elles renseignent sur les épaisseurs ce qui permet parfois de faire une étude qualitative.

CHAPITRE II

Influence de la forme géométrique des solides sur les réactions chimiques auxquelles ils participent.

Introduction.

En 1913, M. Reboul (2) a mis nettement en évidence l'influence de la forme d'un solide sur sa vitesse d'attaque par un gaz. A la suite d'expériences exécutées, les unes à pression réduite (inférieure à 1 mm. de mercure), les autres à la pression ordinaire, il est arrivé aux conclusions suivantes : *Quand un solide est plongé dans une atmosphère renfermant assez peu de gaz actif pour que l'action chimique soit lente, c'est toujours aux points où la courbure moyenne est la plus grande que l'attaque commence et c'est en ces points qu'elle demeure la plus vive dans les débuts de la réaction.*

Lorsque le résultat de l'attaque est un corps transparent qui se dépose à la surface du solide, les colorations des lames minces obtenues renseignent sur leur épaisseur et l'expérience se prête à des mesures. Il suffit de prendre des fils de cuivre ou d'argent de diamètres différents, de les exposer pendant le même temps et dans les mêmes conditions à l'action du gaz actif puis de déterminer à l'aide des Tables les épaisseurs relatives de sel formé sur chacun d'eux.

Ces épaisseurs sont fonction croissante de la courbure et,

tant qu'elles sont faibles, on trouve qu'elles vérifient de manière satisfaisante la relation :

$$(1) \quad a^q = \frac{b}{2R} + c$$

dans laquelle q est l'épaisseur relative du dépôt, $2R$ le diamètre du fil, a , b et c des constantes pour des conditions expérimentales données.

Bien que cette influence de la courbure, quelque peu surprenante au premier abord, se manifeste dans un grand nombre de réactions, elle n'a été que très rarement signalée, à ma connaissance, avant les travaux de M. Reboul.

Ditte (1890) (9) a observé qu'une lame d'aluminium plongée dans une solution de SO^4Cu pur ne paraît pas attaquée, mais qu'au bout de quelque temps des cristaux de cuivre apparaissent sur les arêtes et rayures vives et, d'une manière générale, partout où il y a quelque inégalité. Il a constaté aussi que dans l'attaque du même métal par HCl très étendu, les bulles se détachent des mêmes points.

Wood (1906) (10) a signalé que les réseaux tracés sur verre, qui fournissent ordinairement des spectres peu brillants, peuvent être grandement améliorés par immersion dans HF très étendu pour les raisons suivantes : les traits obtenus au diamant sont très profonds et souvent beaucoup plus étroits que les intervalles transparents qui les séparent ; l'acide attaque de préférence les arêtes vives, les arrondit et élargit les traits ; d'où l'amélioration des spectres.

Pascal et Decarrière (1919) (11) ont remarqué qu'une diminution de l'activité catalytique du platine, dans l'oxydation de NH^3 en vue de la préparation de NO^3H , se produit quand, à surface égale, la courbure moyenne du catalyseur croît.

Duhem, pour expliquer les divergences entre les résultats des expériences de Pélabon et de Bodenstein sur la combinaison de l'hydrogène et du soufre a fait observer que le

premier utilisait une goutte relativement grosse de soufre liquide alors que le second employait de très fines gouttelettes du même corps.

Les expériences de M. Reboul ont uniquement porté sur des réactions entre vapeurs d'halogènes ou d'acides et argent ou cuivre. Je me propose dans ce second chapitre :

1° de montrer que le phénomène est d'une grande généralité, qu'on le retrouve en particulier dans l'attaque d'un solide par un liquide et que le nombre de réactions se prêtant à une étude qualitative est très grand ;

2° d'utiliser la méthode de Fizeau, quand son emploi est légitime, pour relier la vitesse d'attaque à la courbure dans les réactions entre solides et liquides. Le nombre des réactions qui conviennent pour une telle étude est très limité (Chapitre I).

Conditions à réaliser.

Dans toutes les réactions que j'ai étudiées (2) j'ai pu mettre en évidence l'influence de la courbure quand les deux conditions suivantes se trouvent réalisées :

action lente et étudiée à ses débuts ;

polissage et nettoyage minutieux du solide.

a) *Nécessité de réaliser une réaction lente.* — C'est ce qui explique pourquoi le phénomène peut passer souvent inaperçu. Ainsi une lame rectangulaire de cuivre plongée dans un flacon contenant du chlore se recouvre en général presque instantanément d'une couche blanchâtre de chlorure et on ne remarque aucune inégalité sensible dans l'attaque. Mais il n'en est plus de même si on utilise une atmosphère assez pauvre en gaz actif pour que l'odeur en soit à peine perceptible. La réaction progresse très lentement et ne se traduit pas par un dépôt uniforme sur toute l'étendue de la lame. Les sommets sont les premiers atteints,

puis les bords qui deviennent successivement bruns, rouges, violets... ces couleurs correspondant à des épaisseurs croissantes de sel formé ; les parties centrales paraissent atteintes les dernières. A un instant quelconque, les colorations d'un sommet, d'un bord et du centre correspondent respectivement à des ordres d'interférence décroissants.

La figure 1 traduit le résultat obtenu avec trois lames carrées de cuivre de 4 cm. $\times$ 4 cm. attaquées sur leurs deux faces dans la même atmosphère pendant respectivement 16, 24, 32 minutes.

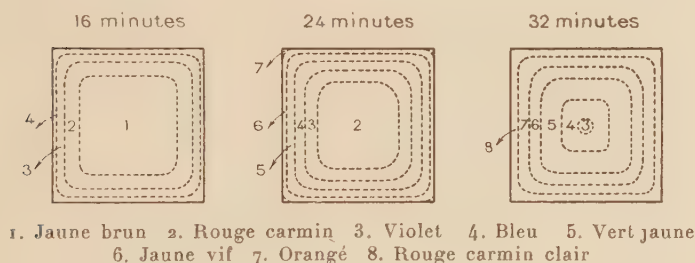


Fig. 1.

Cette première phase du phénomène, d'autant plus courte que la concentration en halogène est plus grande, peut ne durer que quelques secondes et échapper à un examen superficiel. Mais il est toujours possible, en diminuant la concentration, d'accroître sa durée et de l'étudier en détail.

L'attaque s'arrête parfois avec l'épuisement du gaz actif et les colorations se fixent. Quand elle peut continuer, les différences du début s'affaiblissent peu à peu puis disparaissent. Il en est ainsi pour deux raisons. D'une part le procédé d'observation qui consiste à utiliser les colorations interférentielles, n'est applicable qu'aux très faibles épaisseurs. D'autre part, à mesure que le dépôt s'accroît les molécules actives rencontrent le solide de plus en plus difficilement. Il en résulte que c'est précisément aux points où

l'attaque a progressé au début le plus rapidement que les causes de ralentissement deviennent les plus grandes ; l'épaisseur tend dès lors à s'uniformiser. Il est à remarquer toutefois qu'ensuite de nouvelles différences peuvent se révéler à la longue en raison d'une oxydation lente à l'air ; encore dans ce cas, les régions anguleuses sont les plus fortement altérées.

Dans quelques rares cas, j'ai pu observer le phénomène en question pour des concentrations relativement élevées et des actions rapides ; ex. : attaque du cuivre par une solution de soufre dans le benzène ; les parties anguleuses sont noircies presque instantanément alors que les régions soigneusement polies restent longtemps inaltérées.

En résumé, d'une manière générale, les conditions expérimentales doivent être choisies de manière que les réactions évoluent très lentement (certaines durent plusieurs jours) ; d'où l'emploi d'atmosphères ou de solutions pauvres en corps actif. Ce n'est qu'exceptionnellement que l'effet de la courbure se manifeste nettement dans des réactions rapides.

b) *Préparation de la surface du solide.* — Cette surface doit être parfaitement polie et débarrassée de toute souillure.

Pour un métal le meilleur polissage se fait avec du papier émeri très fin, usé partiellement en le frottant sur lui-même. Quand on opère avec un métal relativement mou comme l'argent ou le cuivre, on parfait ce polissage avec un bon bouchon jusqu'à ce que la surface forme miroir.

Il convient en particulier de détruire les bords à angles plus ou moins vifs des rayures accidentelles. En effet, en examinant à la loupe, après attaque, une surface polie grossièrement, il n'est pas rare de constater que la réaction s'est amorcée en une multitude de points alignés le long des rayures.

L'emploi du colcothar ne donne pas de bons résultats, surtout avec un métal découpé ou perforé ; des parcelles d'oxyde adhérent en effet si fortement dans les anfractu-

sités qu'il est à peu près impossible de les enlever sans l'emploi d'un acide.

Il importe ensuite de faire disparaître les corps étrangers restés à la surface (fragments d'émeri, matières grasses, humidité...) qui, non seulement gênent le contact, mais produisent presque toujours en leur voisinage des réactions parasites. Ces précautions sont particulièrement importantes quand on opère en milieu liquide ; les difficultés que j'ai éprouvées au début de mes recherches pour mettre dans ce cas le phénomène en évidence étaient dues le plus souvent à un nettoyage défectueux. Dans ce but, le métal est d'abord lavé à l'eau savonneuse à l'aide d'une brosse fine ; puis, le plongeant dans de l'eau distillée, on le frotte entre les doigts dont la surface a été débarrassée au préalable de toute matière grasse par savonnage et rinçage. On procède ensuite à un nettoyage plusieurs fois répété avec un linge fin très propre ou même avec du papier Joseph sur lequel le métal ne doit finalement laisser aucune trace. Après ces opérations minutieuses, le corps ne doit être manié que par l'intermédiaire d'une pince de bois ou de papier propre. Si en effet, la surface a été touchée, même très légèrement, il n'est pas rare de voir les empreintes des doigts se dessiner dès le début de la réaction. Il est préférable de n'effectuer ce nettoyage que peu de temps avant l'expérience.

La préparation des solides autres que les métaux (phosphore, soufre, papiers réactifs) varie suivant les cas. Le phosphore est simplement taillé sous l'eau pour l'amener à la forme voulue. Les papiers réactifs sont obtenus en plongeant des bandes de papier filtre dans le réactif convenable ; ces bandes sont ensuite séchées puis retaillées pour éviter une inégale répartition de la matière active sur leurs bords.

Etude de quelques réactions en milieu homogène.

1° RÉACTIONS SOLIDE-LIQUIDE

MODE OPÉRATOIRE. — Les expériences sont, en principe, d'une grande simplicité. Le solide, auquel on a donné une forme convenable (prisme, lame plus ou moins découpée...) est plongé dans le liquide actif. On peut aussi employer une série de sphères ou de fils de diamètres différents espacés les uns des autres de plusieurs millimètres ; les extrémités des fils doivent être paraffinées ou étamées sur une longueur d'environ 1 cm. pour éviter l'action perturbatrice des bords.

Quand le dépôt s'effectue en lame mince transparente et que les colorations interférentielles se voient nettement à travers le liquide (ex. : Ag ou Cu dans une solution aqueuse de H^2S) on est renseigné aussitôt sur l'intensité de l'action chimique aux divers points ; mais, souvent, le phénomène est difficile à saisir en opérant de la sorte parce que les teintes apparaissent mal. Cela peut être dû soit à une légère coloration du liquide soit au fait que son indice diffère peu de celui du dépôt ; dans ce dernier cas, le pouvoir réflecteur sur la première face de la lame est très petit et les teintes sont très lavées de blanc. Quand il en est ainsi, on retire le corps du liquide et, après l'avoir agité dans de l'eau distillée, on le fait sécher dans un vif courant d'air ou sous une cloche au voisinage d'un desséchant ; les colorations définitives se manifestent alors et elles sont parfois brillantes.

L'observation se fait sans difficulté quand la réaction engendre un dépôt pulvérulent ou cristallisé qui se détache nettement sur le solide sous-jacent ; elle est alors facilitée, surtout au début de l'immersion, en utilisant la réflexion, sur la surface, de la lumière des nuées ; les moindres chan-

gements dans l'aspect de cette surface sont ainsi aisément décelés.

Enfin, quand l'attaque engendre un gaz, on la suit commodément à la loupe ou au viseur.

Il a été possible parfois d'opérer en déposant une goutte de liquide sur le solide préalablement rayé. Dans certains cas, la marche de la réaction peut être grossièrement suivie à la loupe. Quand on juge qu'elle est suffisamment avancée, on agite le solide dans de l'eau distillée et on sèche. Un nouvel examen à la loupe révèle les inégalités d'attaque.

Nous examinerons d'abord les réactions qui se prêtent à des opérations quantitatives.

ACTION DES SOLUTIONS AQUEUSES D'HYDROGÈNE SULFURÉ SUR LE CUIVRE OU L'ARGENT. — Dans ces réactions, le phénomène s'observe aisément en raison de la netteté des colorations obtenues.

On utilise des solutions fraîches ne contenant que des traces de l'acide. Pour des concentrations suffisantes les couleurs apparaissent dès les premières minutes ; pour des solutions très diluées l'attaque n'est visible qu'au bout de plusieurs heures. Dans tous les cas le phénomène rappelle tout à fait ce qui se passe avec le gaz H^2S et il peut être suivi à travers le liquide.

a) *Expériences avec des lames de métal.* — Avec une plaque rectangulaire, la réaction commence nettement par les sommets, s'étend le long des arêtes et se poursuit plus ou moins vite vers les parties centrales.

Le tableau I et le graphique (fig. 2) indiquent le résultat de l'attaque pour une lame carrée d'argent de 28,5 mm. de côté au bout de 15 minutes d'immersion. Les distances sont comptées sur une médiane à partir des bords.

TABLEAU I

Distances (mm.)	Teinte	Epaisseurs (u. a.)
bords	Reflets rougeâtres	
0,25	Orangé	332
0,5	Jaune verdâtre	287,5
1	Vert pâle	268
1,25	Bleu verdâtre	215
2,5	Indigo	153
3,5	Violet	140,5
7,25	Rose	129,5
14,25	Brun	117

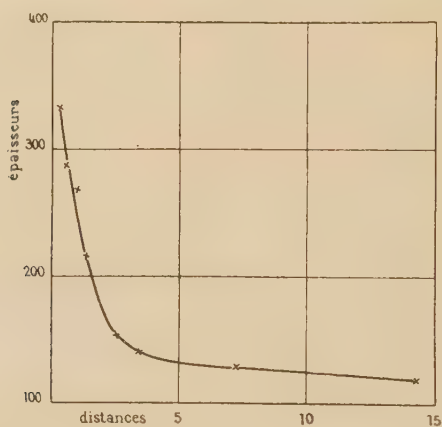


Fig. 2.

On voit que l'attaque sensiblement constante dans la région centrale a progressé beaucoup plus rapidement tout autour. D'ailleurs l'existence de reflets rougeâtres ($375,5 \mu\mu$) montre que sur les bords la réaction est encore plus avancée que ne l'indique le graphique.

On peut se rendre compte de la progression de l'attaque par l'expérience suivante : quatre plaques carrées de cuivre de mêmes dimensions A, B, C, D ont été immergées dans

la même solution pendant respectivement 15, 30, 45, 60 minutes. Les courbes (fig. 3) traduisent les résultats de l'expérience, elles se composent d'un long tronçon faiblement incliné qui se redresse brusquement au voisinage de l'axe des ordonnées. Les courbes A, B et C montrent qu'en tout point l'attaque se ralentit avec le temps ; de plus, le point de redressement s'éloigne du bord quand le temps croît en même temps qu'il devient moins accentué. Sur la courbe D par contre, on voit que l'attaque paraît s'accélérer au voisinage immédiat du bord. Nous retrouverons le même phénomène en étudiant la loi d'épaississement en fonction du temps.

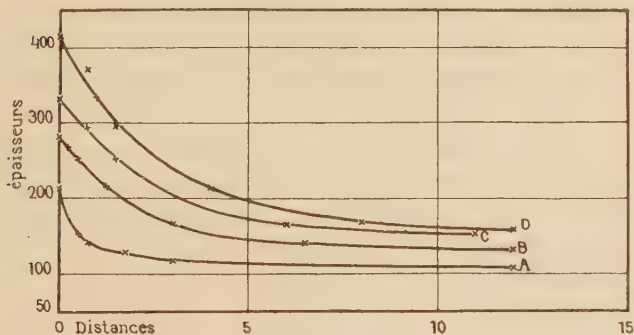


Fig. 3.

On peut opérer avec des solides de formes variées. Ainsi les diverses faces d'un prisme sont attaquées comme le seraient des lames de même forme, sur un cône l'action commence toujours à partir de la pointe. En opérant avec une petite masse de cuivre en forme d'ellipsoïde allongé, on a observé au bout de 25 minutes d'immersion une coloration jaune vif ($294 \mu\mu$) au voisinage du sommet le plus courbé et une coloration violette ($140 \mu\mu$) autour de l'autre sommet.

Ainsi, on aboutit toujours aux mêmes conclusions, l'attaque s'amorce et se maintient longtemps plus vive dans les régions de grande courbure.

Remarque I. — Les conclusions demeurent les mêmes quelle que soit l'orientation que l'on donne au solide, quand la solution est bien homogène avant l'expérience. Donc, dans l'explication du phénomène, il n'y a pas lieu de faire intervenir une hétérogénéité possible du milieu.

Remarque II. — Quand la solution est extrêmement diluée surtout si la surface du solide présente de larges régions faiblement courbées, la réaction paraît se localiser à peu près uniquement sur les arêtes et sommets. Ainsi, sur une large lame traitée dans ces conditions, on observe à la loupe, au voisinage des bords, une succession de liserés très étroits colorés, les teintes correspondant à des épaisseurs très différentes, alors que les parties centrales ne paraissent pas attaquées. Les bords semblent donc jouer un rôle de protection pour les parties planes ; tout se passe comme si les molécules actives y étaient attirées et la zone protégée de ce fait est d'autant plus large que la solution est plus diluée.

Les remarques précédentes peuvent être également faites dans les exemples qui suivent.

b) *Expériences reliant la courbure du solide à la vitesse de réaction.* — Pour voir avec précision comment se traduit l'influence de la courbure sur la quantité de sel formé, il suffit d'opérer avec une série de fils cylindriques de diamètres nettement différents. Ainsi 7 fils de cuivre de 6 cm. de long ont été immergés pendant 45 minutes dans une solution diluée. Les résultats sont indiqués dans le tableau II et le graphique correspondant (fig. 4).

TABLEAU II

Diamètres (mm.)	Teintes	Epaisseurs (u. a.)
0,2	Orangé foncé	364
0,4	Jaune	294,5
0,5	Vert pâle	275
0,7	Vert bleu	252
1	Bleu avec reflets verts	215
1,7	Bleu	166
2,35	Indigo	153

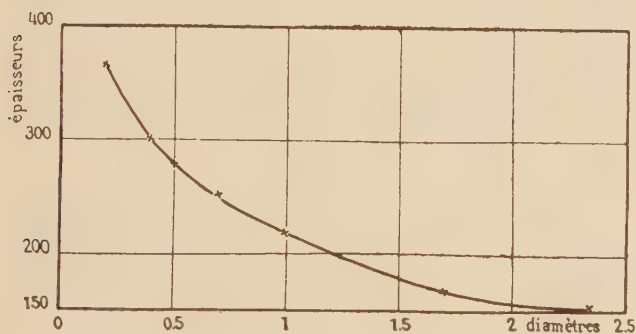


Fig. 4.

On peut aussi employer des sphères ; l'attaque est uniforme sur chacune d'elles sauf au voisinage de leur point d'attache ; mais leur préparation et leur nettoyage sont plus difficiles surtout pour les petites sphères. Voici les résultats d'une expérience :

Diamètres (mm.)	Teintes	Epaisseurs (u. a.)
1,2	Jaune sale	575
2	Rouge foncé	387
5,8	Violet	140,5
7,1	Légèrement brunâtre	?

On opère plus rapidement avec un cône de métal en mes

rant, après attaque, l'épaisseur équivalente aux différents niveaux ainsi que les diamètres correspondants. Les résultats de deux expériences l'une faite avec un cône d'argent (durée d'immersion : 17 minutes) l'autre avec un cône de cuivre (30 minutes) sont représentés dans la figure 5. Les courbes ont la même allure que dans le cas des fils.

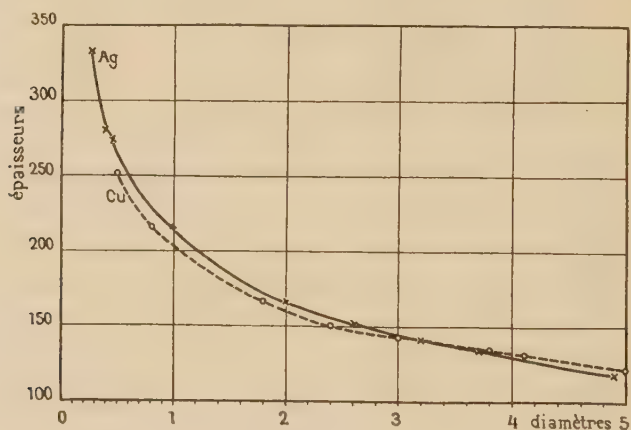


Fig. 5.

TABLEAU III

Exp. avec fils de cuivre (fig. 4) $a = 1,0112$ $b = 10,4250$ $c = 1,0821$		Exp. avec cône d'argent (fig. 5) $a = 1,01182$ $b = 10,07735$ $c = 2,09963$		Exp. avec cône de cuivre (fig. 5) $a = 1,01122$ $b = 7,15233$ $c = 2,3426$	
q. obs.	q. calc.	q. obs.	q. calc.	q. obs.	q. calc.
364	357	332	329	252,5	252
294,5	297	282	281	215	217
275	277	275	272	166	165
252	249	215	212	153	150
215	219	166	167,5	140,5	140
166	178	153	152	133,5	130
153	153,5	140,5	142	129,5	127
		133,5	134	117	120
		117	121		

J'ai cherché si les épaisseurs mesurées sont reliées à la courbure par la formule (1) donnée par M. Reboul dans le cas des gaz. Dans le tableau III sont mentionnées les épaisseurs q observées et calculées en prenant pour les constantes a , b et c des valeurs convenables. On voit que la vérification est assez satisfaisante. D'une manière générale, il y a lieu de faire les remarques suivantes. La formule se vérifie presque toujours mieux pour les cônes que pour les fils ce qui s'explique aisément ; sur un cône, on peut déterminer avec une assez grande précision les niveaux correspondant aux couleurs mentionnées dans la Table tandis qu'il arrive fréquemment que la teinte d'un fil n'y figure pas exactement ; de plus, pour une couleur donnée, la détermination de l'ordre d'interférence est parfois difficile sur un fil. En outre, la vérification devient souvent mauvaise au delà de $400\ \mu$.

ACTION DE SOLUTIONS AQUEUSES D'HALOGÈNES SUR LE CUIVRE ET L'ARGENT. — Le phénomène est dans ce cas beaucoup plus difficile à étudier. En général les solutions doivent être extrêmement étendues (ex. : quelques mg. d'iode dans un litre d'eau). De plus le nettoyage du métal prend ici une grande importance car les réactions sont de longue durée et il arrive souvent que des réactions parasites gênant le phénomène fondamental, l'attaque ne présente aucune régularité. Voici quelques exemples de mesures :

Expérience A. — 7 fils de cuivre traités par l'eau iodée ; durée d'immersion : 3 heures.

Expérience B. — Cône d'argent et eau iodée (8 h.).

Expérience C. — Cône de cuivre et eau chlorée (15 h.).

Les courbes A, B et C correspondant à ces trois expériences sont réunies dans la figure 6 et les résultats de la vérification de la formule 1 sont indiqués dans le tableau IV.

Cette vérification est assez satisfaisante sauf dans le troisième exemple relatif à des couleurs d'un ordre déjà élevé.

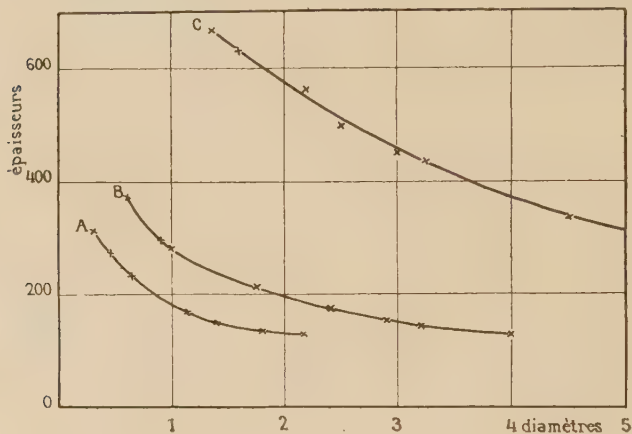


Fig. 6.

TABLEAU IV

Exp. A $a = 1,0065$ $b = 1,9363$ $c = 1,4436$		Exp. B $a = 1,00475$ $b = 2,6542$ $c = 1,1333$		Exp. C $a = 1,000872$ $b = 0,86769$ $c = 1,16224$	
q. obs.	q. calc.	q. obs.	q. calc.	q. obs.	q. calc.
313	318	373	367	667	687
275,5	270	294,5	300	630	620
234	229	282,5	284	564	524
166	176	215	204	499	480
153	156	166	172	455	432
133,5	142	153	153	433	417
129,5	130	140,5	144	332	351
		129,5	135	294	310

Remarque. — Avec des solutions moins diluées, l'attaque peut parfois être grossièrement suivie à travers le liquide grâce aux changements dans l'aspect de la surface, sur-

tout en observant par réflexion sous l'incidence 45° ; mais il est rare d'obtenir des colorations interférentielles bien nettes ; le métal prend bientôt une teinte uniforme, gris verdâtre dans le cas du cuivre et de l'eau chlorée. Toutefois quand l'attaque n'est pas trop avancée (quelques tâtonnements sont nécessaires pour s'en assurer) les colorations apparaissent après séchage.

GÉNÉRALITÉ DU PHÉNOMÈNE. — Le nombre des réactions présentant les mêmes caractères que celles qui précèdent est très grand ; nous indiquerons les principales ; la plupart d'ailleurs ne se prêtent qu'à une étude qualitative.

a) *Action de solutions soufrées sur le cuivre.* — Le phénomène se manifeste nettement même pour des solutions concentrées de soufre dans ses divers dissolvants (C^6H_6 , CS_2 , ...).

Solution saturée de soufre dans le benzène. — Si on immerge une lame de cuivre très soigneusement polie, on constate que les arêtes noircissent presque instantanément par formation de sulfure. L'attaque ne gagne le centre qu'avec une extrême lenteur. Elle ne progresse d'ailleurs pas régulièrement ; les rayures, inévitables quel que soit le degré de polissage, sont attaquées avant les parties voisines.

Si quelques rayures à bords vifs ont été tracées au préalable, elles apparaissent en noir dès le début de l'immersion.

Enfin, une plaque grossièrement polie au papier émeri noircit sur toute sa surface en quelques secondes.

On peut encore opérer comme suit : on dispose une large goutte de la solution sur la lame disposée horizontalement, puis, avec un corps dur tel que du verre, on trace quelques traits à son intérieur ; ils sont attaqués de suite et apparaissent en noir après lavage.

L'influence de la courbure est donc, dans ce cas, particulièrement nette ; pendant très longtemps, les régions fortement courbées sont seules attaquées.

Solutions très étendues. — Le dépôt présente alors les colorations des lames minces et la réaction progresse comme dans l'attaque du cuivre par H^2S .

b) *Réduction de sels par le phosphore.* — Un morceau de phosphore est taillé en forme géométrique et quelques rayures sont tracées sur sa surface. On le suspend dans une solution de SO^4Cu assez étendue pour ne présenter aucune coloration. Au bout de quelques minutes les sommets apparaissent bruns, puis les arêtes et les bords des rayures. Au bout de plusieurs jours ces mêmes régions sont recouvertes d'une traînée rouge de cuivre alors que le reste de la surface est simplement noir. Si l'on a soin d'éviter les trépidations qui détachent le dépôt, le phénomène reste net pendant très longtemps.

Les réductions par le même corps de $AuCl^3$ (dépôt d'or) et de NO^3Ag (dépôt d'argent et de phosphore d'argent) donnent lieu à des observations analogues.

c) *Actions produisant un gaz.* — Les solutions utilisées doivent être très diluées (ex. : $\frac{1}{1000}$ mol.-g. par litre) ; en outre, elles doivent être faites avec de l'eau privée d'air par ébullition pour être sûr que toutes les bulles proviennent effectivement de la réaction. La plaque de métal, immergée horizontalement à quelques cm. de la surface libre, est examinée à la loupe. Voici quelques exemples :

Zn et SO^4H^2 ou HCl ; Cu et NO^3H . — Au bout d'un temps qui croît avec le degré de dilution, des bulles naissent aux sommets et aux bords ainsi que sur les rayures accidentelles qu'elles finissent par jalonner. C'est en ces points que les premières bulles se détachent. Sur quelques rayures vives, tracées au préalable, on peut constater que c'est exactement sur les bords que les bulles naissent ; ce n'est qu'en grossissant qu'elles envahissent le fond des rayures.

Avec des plaques de zinc particulièrement bien polies, on observe dans certains cas, la formation d'une gaine de

très fines bulles, de largeur croissante, encadrant le pourtour ; l'attaque rappelle alors tout à fait celles d'halogènes sur le cuivre ou l'argent.

Al et SO^4H^2 ou HCl . — Le métal ne paraît pas attaqué ; pourtant, à la longue, des bulles apparaissent sur les régions anguleuses et s'en détachent peu à peu.

d) *Déplacement de métaux de leurs sels.* — Dans une dissolution d'un sel dont le cathion est M_+ (ex. : SO^4Cu) on plonge un métal M' en général plus oxydable (ex. : Fe). Des cathions M_+ abandonnent leur charge et viennent se déposer sur M' pendant qu'un nombre équivalent d'atomes de ce dernier, s'emparant des charges ainsi libérées passent en solution à l'état de cathions. Les réactions de ce genre sont plus complexes que celles étudiées jusqu'ici car, dès le début de véritables couples voltaïques prennent naissance. Néanmoins, quand la solution est très étendue, on constate encore que le dépôt s'accroît plus vite dans les régions très courbées.

La structure du dépôt varie avec les systèmes et les conditions expérimentales ; il peut être cristallisé, pulvérulent ou en couches minces colorées. Voici quelques exemples de ces divers cas.

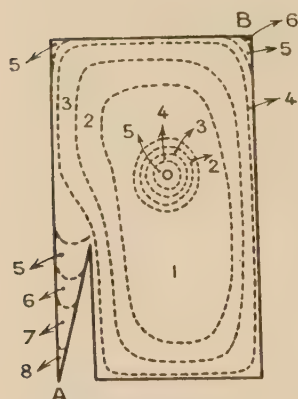
Dépôt cristallisé. — Ex. : Al et NO^3Ag . — Des cristaux lamellaires très développés se forment à peu près exclusivement sur les arêtes et rayures et forment des houppes volumineuses se conservant longtemps en l'absence de trépidations.

Fe et NO^3Ag . — De face on distingue un dépôt grisâtre qui naît sur les bords ; en observant par réflexion sous l'incidence 45° , on voit qu'il est formé de petits cristaux brillants.

Dépôt pulvérulent. — Ex. : Fe et SO^4Cu (ex. : $\frac{1}{2000}$ mol.-g. par litre). En immergeant un fil de fer bien poli, terminé en pointe très fine, on constate que cette pointe se recouvre

la première de particules de cuivre ; le lendemain, elle en porte une touffe alors que les parties lisses sont à peine attaquées. D'ailleurs, en opérant avec deux lames de fer, l'une grossièrement polie, l'autre à surface lisse, on observe que le dépôt se forme très rapidement sur la première alors qu'il n'apparaît sur la seconde que longtemps après.

Expérience analogue avec Fe et AuCl^3 .



1. Brun. — 2. Rouge violacé. — 3. Bleu. — 4. Bleu verdâtre. — 5. Jaune. — 6. Rouge orangé. — 7. Bleu. — 8. Vert clair.

Fig 7.

Le dépôt s'effectue dans les mêmes conditions dans les réactions qui suivent, sa couleur seule diffère : Zn et sel de plomb (noirâtre) ; Zn et azotate de cadmium (grisâtre) ; Zn et NO^3Og (noir à reflets verdâtres), etc...

Dépôt en lames minces colorées. — En général de tels dépôts s'observent avec des solutions suffisamment étendues. Dans certains cas les teintes successives rappellent de très près celles des Tables. Ex. : Zn et PtCl^4 . La figure 7 indique le résultat de l'attaque pour une lame d'épaisseur

0,25 mm., découpée et perforée immergée pendant 20 minutes dans une solution très étendue. Les principales teintes sont notées. Quelques sommets sont plus attaqués que d'autres, ce sont ou les plus aigus (A) ou ceux dont les arêtes sont les plus vives (B). Il en est de même dans les réactions Zn-PtCl^4 , $\text{Cu-NO}^3\text{Ag}$ ou HgCl^2 .

Par contre, dans la plupart des cas les teintes ne rappellent que grossièrement l'échelle de Newton, l'explication en a été donnée au Chapitre I. Exemple : Zn et SO^4Cu . — Lame de 6 cm. $\times$ 6 cm. ; solution à $\frac{1}{10\,000}$ de mol.-g.

par litre ; durée d'immersion : 40 minutes. Sur la presque totalité de la surface on obtient une teinte brune et une bordure de 1 mm. de large présente de l'intérieur à l'extérieur les colorations suivantes noyées de gris : rouge, bleu, vert.

Des aspects analogues avec colorations ternes sont observés pour : Fe dans SO^4Cu , Cu ou Zn dans AuCl^3 ou HgCl^2 .

Remarque. — Parfois l'influence de la courbure se manifeste dans deux réactions simultanées. C'est ce qui a lieu dans l'exemple $\text{Al-SO}^4\text{Cu}$. En opérant avec une solution pure et étendue on voit se former partout où la surface est anguleuse des mamelons de cuivre qui grossissent très lentement et deviennent parfois volumineux ; puis en ces mêmes régions naissent et se dégagent des bulles ; c'est que le sulfate d'aluminium provenant du déplacement du cuivre attaque l'aluminium en présente de l'eau pour donner un sulfate basique avec dégagement d'hydrogène (Ditte) (9).

Il en est de même avec une solution acidulée de SO^4Cu mais alors l'apparition des bulles se produit longtemps avant le dépôt du métal.

2° RÉACTIONS ENTRE SOLIDES ET GAZ

En répétant les expériences de M. Reboul, mais en opérant dans des conditions variées, j'ai toujours retrouvé les résultats qu'il a obtenus avec une netteté d'autant plus grande que les réactions évoluent plus lentement. Ainsi quand on prépare dans une salle de l'hydrogène sulfuré, il n'est pas rare de constater que des lames de cuivre disposées même loin de l'appareil s'attaquent à partir des sommets. On retrouve les mêmes caractères dans les exemples suivants :

a) *Action de gaz sur des papiers réactifs.* — Ex. : un papier de tournesol rougi préparé comme il a été indiqué précédemment est plongé dans un flacon contenant des

traces d'ammoniac ; il s'entoure peu à peu d'une gaine bleue dont la largeur (quelques mm.) dépasse de beaucoup l'épaisseur du papier. Si l'attaque était uniforme, on obtiendrait évidemment un liseré périphérique, mais, outre que sa largeur ne dépasserait pas l'épaisseur du papier, le centre devrait être bleuté, ce qui n'a pas lieu dans les débuts de l'attaque. Après expérience la coloration se détruit à la longue ; toutefois, elle peut persister aux angles plusieurs mois.

Les réactions énumérées ci-dessous donnent lieu à des observations analogues :

phthaléine ou curcuma et NH_3 ; hélianthine ou tournesol et vapeurs acides ; sels de plomb et H_2S ; chlorure de cuivre ammoniacal et acétylène ; AuCl_3 et PtCl_4 et vapeurs mercurielles ; sels d'argent et vapeurs de phosphore.

L'action de solutions diluées sur les papiers réactifs se traduit de même, mais souvent le phénomène est fugitif.

Il est à noter qu'il peut y avoir là le principe d'une méthode très sensible pour déceler les traces de gaz ayant une action sur un papier réactif ; on découpe ce papier de manière qu'il présente sur son pourtour quelques angles très aigus. Le changement de teinte à ces pointements se produit pour des quantités infinitésimales de vapeur alors que le reste de la surface paraît inaltéré.

b) *Action de vapeurs mercurielles sur le soufre.* — Un morceau de soufre dont la surface avait été soigneusement polie puis munie de quelques rayures fut exposé au-dessus du mercure dans un flacon clos. Au bout de quelques jours, les rayures à bords vifs étaient grises ; au bout d'une dizaine de jours, elles étaient franchement noires alors que celles à bords émoussés commençaient à brunir. L'altération des parties lisses ne commença qu'après plusieurs mois. Par contre, si une portion de cette surface n'est que grossièrement polie, elle noircit en quelques jours.

c) *Formation de rouilles métalliques.* — Ex. : vert de gris ; les points anguleux sont les premiers atteints.

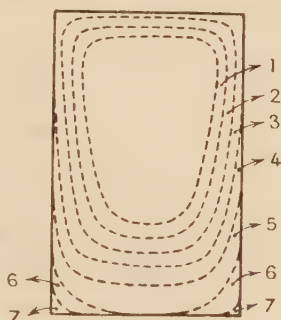
Réactions en milieu hétérogène.

Dans les réactions précédemment étudiées, on peut admettre, en raison de la lenteur de l'attaque, que si la répartition du corps actif dans le milieu est uniforme avant l'expérience, il en est de même à tout instant, la diffusion maintenant l'homogénéité. Si, au début, la répartition n'est plus uniforme ou si l'attaque étant assez rapide, la diffusion ne suffit plus pour réparer les pertes, la quantité de sel formé peut alors renseigner non seulement sur l'influence de la courbure mais aussi sur l'allure de l'hétérogénéité qui se présentait dans la répartition de l'atmosphère gazeuse.

Ainsi, après avoir introduit un peu de brome dans un flacon on y plonge aussitôt verticalement une lame de cuivre ; l'homogénéité n'est pas réalisée ; d'autre part, les

parties supérieures se ravitaillent plus difficilement en brome, gaz lourd, que les parties inférieures. La figure 8 indique la limite de l'attaque visible au bout de 30 minutes, les sommets et arêtes supérieurs sont encore plus attaqués que les parties centrales.

La méthode peut donc être utilisée pour suivre la modification qui se produit dans une atmosphère gazeuse soit par suite de la présence de solides à courbures différentes, soit par suite du mouvement plus ou moins lent de gaz actif.



1. Brun. — 2. Carmin. —
3. Bleu indigo. — 4. Vert.
5. Jaune. — 6. Orangé. —
7. Orangé brunâtre.

Fig. 8.

INFLUENCE DE LA COURBURE D'UN SOLIDE SUR LA VITESSE DE DIFFUSION D'UN GAZ ENVIRONNANT. — Il est en particulier intéressant de rechercher comment se manifeste l'influence de la courbure quand un solide est disposé sur le passage d'un courant lent de gaz actif.

a) *Expérience 1.* — Une lame de cuivre est disposée verticalement de manière que sa partie inférieure plonge dans une solution très étendue d'hydrogène sulfuré placée au

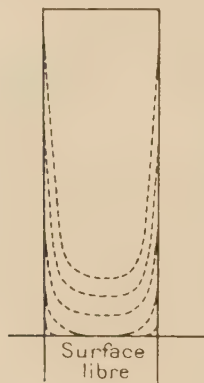


Fig. 9.

fond d'un vase profond. Un courant ascendant de gaz actif s'échappe lentement du liquide et attaque le métal avec des vitesses inégales pour la même altitude, d'où l'obtention de stratifications colorées (fig. 9). La limite supérieure de la zone orangée (première couleur interférentielle observable) jalonne le front de l'attaque visible. Pour une lame de 15 mm. de large, au bout de 6 minutes l'attaque a progressé de 4 cm. le long des bords et d'à peine 8 mm. au centre. Ces différences s'atténuent toujours à la longue.

b) *Expérience 2.* — On plonge verticalement dans la solution les extrémités inférieures de fils de cuivre ou d'argent de diamètres différents. Pendant longtemps le front de l'attaque visible est d'autant plus élevé que le fil est plus fin. On peut aussi se dispenser de faire plonger les fils dans le liquide en maintenant leurs extrémités à une même distance de la surface libre mais les résultats sont moins nets en raison de l'influence des bords.

Les résultats d'une expérience faite avec 5 fils de cuivre et de l'eau bromée sont indiqués dans le tableau V. Les teintes se fondant graduellement les unes dans les autres, chacun des nombres mentionnés repère le niveau moyen d'une zone. Sa détermination est d'autant plus malaisée

que la zone est plus large. Pour cette raison, les nombres relatifs aux niveaux élevés où les zones sont larges ne sont exacts qu'à environ 0,5 mm. près ; pour les faibles altitudes, où les bandes sont étroites, l'erreur est bien moindre.

Les courbes A, B, C, D, E (fig. 10) relatives aux fils dans

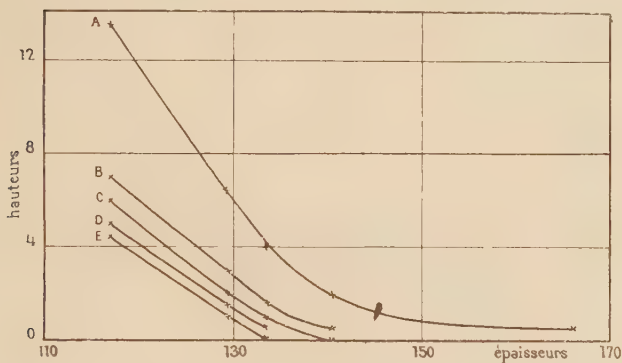


Fig. 10.

TABLEAU V

Diamètres des fils (mm.)	Niveau atteint (mm.) par les colorations :					
	Brun (117)	Rose (129,5)	Carmin (133,5)	Violet (140,5)	Bleu (166)	Verdâtre (215)
0,33	13,5	6,5	4	2	0,5	0
0,45	7	3	1,5	0,5		
0,55	6	2	1	0		
0,8	5	1,5	0,5			
1,05	4,5	1	0			

l'ordre des diamètres croissants indiquent, pour chacun d'eux les épaisseurs relatives aux différents niveaux.

Dans tous les cas étudiés, elles ont la même allure générale tant que la réaction n'est pas trop avancée, celles qui concernent les fils fins, peu inclinées pour les faibles alti-

tudes, se redressent ensuite brusquement ; pour les gros fils, elles se réduisent à un tronçon quasi-rectiligne.

Les courbes de la figure 11 qui se déduisent des précédentes, se rapportent chacune à un niveau donné ; elles indiquent l'épaisseur du dépôt en fonction de la courbure : (a) niveau : 0,5 mm. ; (b) 1 mm. ; (c) 2,5 mm. ; (d) 4 mm. ; (e) 5 mm.

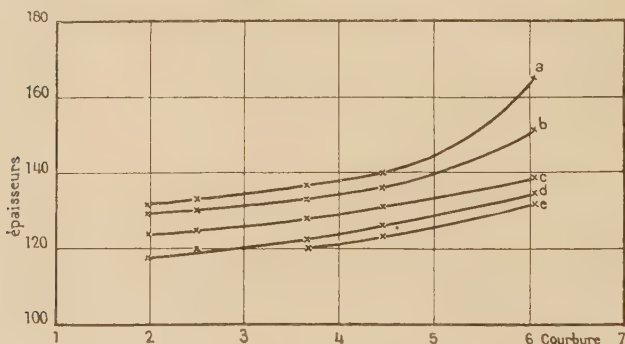


Fig. 11.

Elles ont toujours la même forme aux faibles altitudes où les différences sont très accusées. Pour les niveaux élevés, l'influence de la courbure est parfois moins marquée, l'explication en sera donnée plus loin.

Dans la figure 12 sont tracées des courbes indiquant pour une épaisseur donnée le niveau atteint en fonction de la courbure : (A') est relative à 140 $\mu\mu$, (B') à 133,5 $\mu\mu$, (C') à 129 $\mu\mu$ et (D') à 117 $\mu\mu$.

Dans le cas présent, leur coefficient angulaire est rapidement croissant, mais il n'en est pas toujours de même. Parfois elles sont à peu près rectilignes ; dans d'autres cas, elles tournent faiblement leur concavité vers l'axe des abscisses, généralement après une inflexion. Les courbes pointillées (fig. 12) sont relatives à ces divers cas : (α) correspond à la réaction $\text{Cu-H}^2\text{S}$ et à l'épaisseur 133,5 $\mu\mu$, (β) à la réaction Ag-Br et à 129 $\mu\mu$.

Ces différences d'allures se produisent dans toutes les réactions quelle que soit leur nature et s'expliquent aisément par des variations dans la durée de l'expérience et dans la vitesse d'ascension du gaz. L'influence du temps est évidente. D'autre part, pour que l'influence de la courbure se fasse sentir avec intensité à un niveau donné, il faut que le ravitaillement en molécules actives puisse s'y effectuer avec aisance ; d'où la nécessité d'une vitesse d'as-

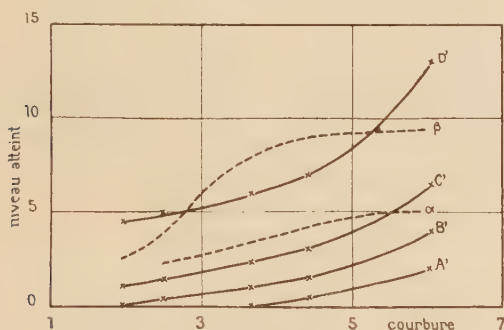


Fig. 12.

cension suffisante. Quand cette vitesse est trop faible, la concentration tend à s'affaiblir à mesure que l'on s'élève et c'est précisément parce que les fils les plus fins sont les plus fortement attaqués à leur sortie du liquide que le ravitaillement de leurs parties supérieures devient plus malaisé ; le phénomène ne peut plus alors se manifester pleinement dans ces régions.

En résumé, si la durée de l'expérience n'est pas trop grande, le rôle de la courbure se traduit de deux manières :

1° à un niveau donné l'épaisseur du dépôt est plus grande sur les fils fins ;

2° le sel atteint une épaisseur donnée à un niveau d'autant plus élevé que le rayon du fil est plus petit.

Ces effets, toujours très nets aux faibles altitudes, exigent

une vitesse d'ascension suffisante pour être apparents sur une grande longueur de fil.

Ces expériences s'interpréteraient en admettant que les molécules actives aussitôt libérées de la solution progressent vers le haut de préférence le long des régions du solide très courbées se comportant en cela comme le ferait un liquide dans une série de tubes capillaires. D'ailleurs, l'ensemble des faits étudiés dans ce chapitre fait penser aux phénomènes capillaires. C'est une hypothèse qui sera discutée plus loin.

Cette discussion nécessite cependant l'étude des variations, en fonction du temps, des vitesses des réactions chimiques. C'est l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

Etude de vitesses de réactions chimiques.

J'étudie dans ce chapitre comment varie en fonction du temps la vitesse de réaction d'un fluide sur un fil métallique quand le résultat de l'attaque est un dépôt transparent.

Pour une réaction donnée et une température déterminée, la vitesse dépend évidemment de la concentration moyenne du milieu et de l'épaisseur du dépôt formé. Je me suis placé dans le cas où la concentration peut être considérée comme très sensiblement constante pendant toute la durée de l'expérience ; il en est ainsi quand on opère dans un volume très grand de fluide et dans un espace clos. La seule déperdition en corps actif est alors due à la réaction chimique et elle se traduit par une diminution très faible de la concentration moyenne.

En principe, il suffit d'exposer à l'action du fluide actif un fil paraffiné ou étamé à ses extrémités et de noter les époques où se produisent les teintes indiquées par la Table.

Pour les expériences dont la durée ne dépasse pas quelques heures, on procède ainsi : un chronomètre est mis en marche dès que le fil est en place ; on repère les colorations de minute en minute dans la région moyenne du fil ; de plus quand une teinte caractéristique de la Table se produit, on note le temps correspondant. L'expérience terminée, il est bon d'en recommencer une autre en employant un fil aussi identique que possible au premier. Si l'on ne constate aucun ralentissement appréciable de la vitesse d'attaque c'est que la concentration moyenne du milieu est

demeurée sensiblement constante au cours de la première expérience.

Il importe de préparer les fils en prenant les précautions indiquées au Chapitre II ; sans cela on observe des anomalies sans aucune régularité, en particulier l'épaisseur n'est pas la même en tous les points de la région moyenne.

La courbe A de la figure 13 est relative à un exemple de mesures faites dans ces conditions sur un fil d'argent (diam. = 1,2 mm.) exposé sous une grande cloche close à l'action de vapeurs d'iode issues d'une eau faiblement iodée.

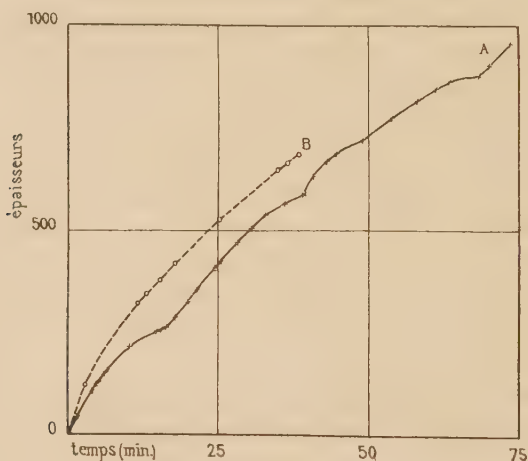


Fig. 13.

Dans cet exemple, on voit que la courbe est formée d'une série d'arcs dont la concavité est tournée vers le bas. Remarquons toutefois qu'au delà de 40 minutes, les mesures ne sont qu'approximatives car la méthode de Fizeau est utilisée pour des épaisseurs où elle n'est plus absolument correcte. La courbe B reproduit le premier arc de A dont les abscisses et ordonnées ont été multipliées par 2,5.

La vitesse d'attaque au départ peut être approximative-

ment déterminée sur la courbe ; elle est d'environ $40 \frac{\mu\mu}{\text{min.}}$; on voit qu'après s'être ralentie, elle croît brusquement au bout de 20 minutes, se ralentit de nouveau et le même phénomène se reproduit vers les époques 40 et 70 minutes.

Dans tous les cas étudiés, j'ai toujours observé, après une période de ralentissement au début, une soudaine accélération de l'attaque, mais souvent le premier arc est seul bien dessiné, les autres sont ou peu apparents ou remplacés

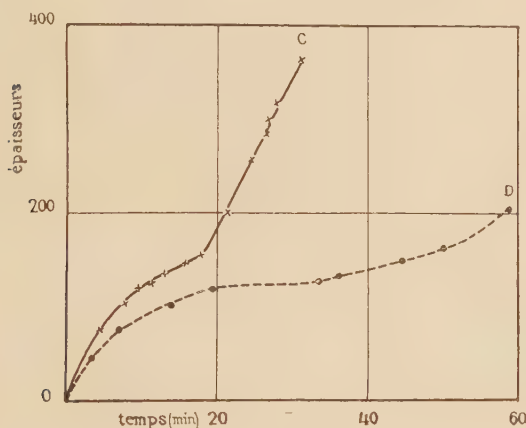


Fig. 14.

par un tronçon quasi-rectiligne ; parfois aussi la période de ralentissement initial est suivie d'un arrêt presque total après lequel la réaction reprend. M. Reboul m'a communiqué des résultats d'expériences à pression réduite qu'il avait faites en 1913 et dans lesquelles on trouve également de telles modifications de vitesse.

Les courbes C et D (fig. 14) traduisent des mesures relatives aux deux exemples suivants :

fil de cuivre (diam. = 2 mm.) attaqué par l'iode (C) ;

fil d'argent (diam. = 1 mm.) attaqué par H^2S (D).

On voit que la première partie de ces courbes possède très

sensiblement la même allure ; elle est d'ailleurs assez bien représentée par la formule exponentielle :

$$a^q = Kt + 1$$

dans laquelle q est l'épaisseur du dépôt au temps t , a et K des constantes pour des conditions expérimentales données. En effet il est possible de déterminer un nombre K tel que

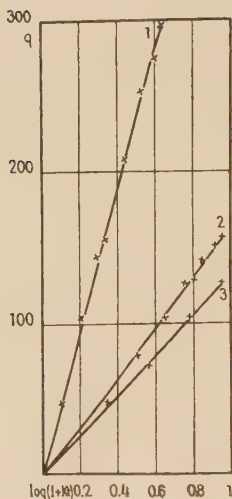


Fig. 15.

la courbe dont les abscisses et ordonnées sont respectivement proportionnelles à $\log(Kt + 1)$ et à q soit sensiblement une ligne droite. C'est ce que montre la figure 15 qui contient les courbes correspondant aux exemples précédemment donnés :

(1) correspond à la courbe (B) (fig. 13). En prenant : $K = 0,1872$, on trouve : $a = 1,00425$. La vitesse au départ :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{t=0} = \frac{K}{\text{Log nep } a} \neq 38 \frac{\mu\mu}{\text{min}}$$

valeur qui se rapproche de celle que l'on a déterminée graphiquement ;

(2) correspond à (C) (fig. 14). Pour $K = 0,45138$ et $a = 1,0132$ on a :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{t=0} \neq 34 \frac{\mu\mu}{\text{min}}.$$

Graphiquement on trouve 39 ;

(3) correspond à (D) (fig. 14). Pour $K = 0,375$, $a = 1,0153$. La vitesse à l'origine calculée à l'aide de ces données est 19 alors que graphiquement on trouve 22.

Pour les expériences de longue durée, surtout dans le cas des liquides, il serait pratiquement impossible d'opérer

comme précédemment. On procède plus simplement en utilisant un cône que l'on retire du milieu agissant à intervalles de temps plus ou moins longs. En portant en abscisses les diamètres aux divers niveaux et en ordonnées les épaisseurs de dépôt correspondantes, on peut tracer une série de courbes chacune relative à une durée déterminée d'attaque. Les intersections de ces courbes avec des parallèles à l'axe des ordonnées permettent d'étudier la loi d'épaississement en fonction du temps aux différents points d'une

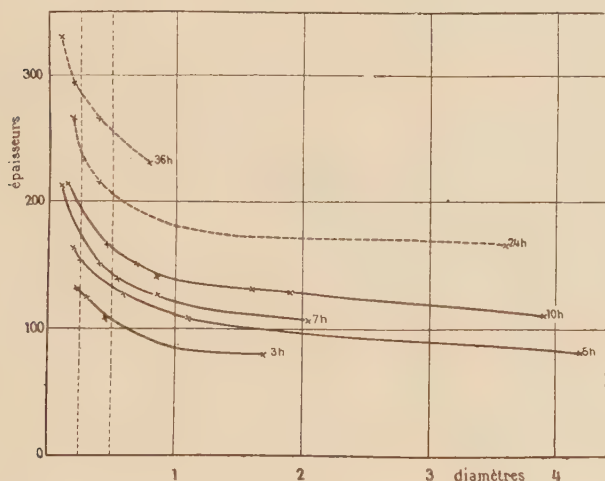


Fig. 16.

génératrice du cône. Les causes d'erreur sont évidemment beaucoup plus grandes avec ce dernier mode opératoire. Souvent, la surface du solide se souille pendant les périodes de mesure et le phénomène perd toute régularité. Néanmoins, en prenant de grandes précautions on parvient à éviter ces perturbations.

Exemple : cône de cuivre immergé dans de l'eau faiblement iodée. — Le résultat de l'attaque a été relevé pour des durées d'exposition respectivement égales à 3, 5, 7, 10,

24 et 36 heures. Chaque mesure nécessitait de 10 à 15 minutes. La figure 16 traduit les résultats. Les quatre premières séries de mesures permettent de tracer des courbes régulières. La quatrième qui n'est obtenue qu'à l'aide de trois points et la cinquième ne peuvent être tracées qu'approximativement (courbes pointillées). D'ailleurs dans la dernière détermination, les strates colorées n'étaient plus perpendiculaires à l'axe du cône et il y avait indécision sur le niveau correspondant.

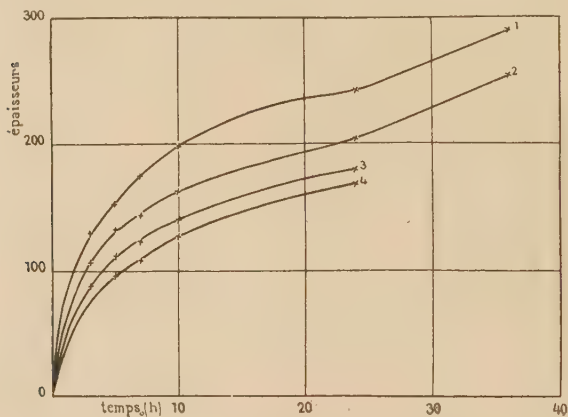


Fig. 17.

Les intersections de ces courbes avec les ordonnées relatives aux diamètres : 0,25, 0,5, 1, 2 mm. permettent de tracer les courbes 1, 2, 3, 4 de la figure 17 lesquelles traduisent la loi d'épaississement pour ces diamètres. Jusqu'à une épaisseur de 250 $\mu\mu$ elles sont assez bien représentées par la loi exponentielle donnée plus haut et il est remarquable que la détermination du coefficient a à l'aide de ces courbes conduise à des valeurs très voisines (comprises entre 1,01 et 1,09).

Tammann et ses élèves ont utilisé la méthode de Fizeau pour suivre en fonction du temps l'attaque de métaux par

divers réactifs. Pour l'attaque de Cu, Ag et Pb par les halogènes, ils ont trouvé une loi parabolique, pour celle de divers métaux par N^2 et O^2 , une loi exponentielle. A la rigueur, mes résultats pourraient se traduire par une loi parabolique mais la forme exponentielle en donne, en général, une meilleure représentation. De plus ces auteurs ont signalé les anomalies auxquelles j'ai fait allusion concernant les accroissements brusques de la vitesse de réaction.

En résumé, quand les perturbations que décèle l'irrégularité des courbes dès leur début sont évitées, la loi d'épaississement, dans les exemples que j'ai étudiés, est représentée convenablement par une fonction exponentielle tant que l'épaisseur du dépôt ne dépasse pas une certaine valeur, variable suivant la réaction (nature des corps et conditions expérimentales) mais, en général, comprise entre 150 et 350 $\mu\mu$. Ensuite, la loi change de forme ; parfois elle est quasi-linéaire ; parfois elle correspond à une série d'accroissements de vitesse suivis de ralentissements.

Nous allons essayer de voir comment l'on peut théoriquement expliquer les résultats des Chapitres II et III.

CHAPITRE IV

Essai d'interprétation des résultats obtenus.

Introduction.

Dans les expériences précédemment décrites, l'influence de la courbure se traduit toujours de la même manière. Je me propose d'en rechercher une explication. Cette explication ne doit invoquer aucune hétérogénéité du milieu avant l'expérience, puisque, dans les conditions où je me suis placé, l'orientation du solide est indifférente. De plus, elle doit être commune aux réactions en milieu liquide et gazeux.

Remarquons que, dès le début, l'attaque est favorisée dans les régions très courbées. En effet, les molécules agissantes qui errent au gré de l'agitation moléculaire loin de la surface, doivent prendre vers elle un mouvement d'ensemble quand elles s'en rapprochent à une distance égale au rayon d'activité moléculaire ρ , en raison des forces d'affinité. Un calcul simple montre qu'au voisinage d'un cylindre de rayon R , le volume de fluide perturbé de ce fait et rapporté à l'unité d'aire est : $\rho + \frac{\rho^2}{2R}$. C'est une fonction croissante de la courbure mais, eu égard à la petitesse de ρ (inférieur à 25 μ d'après les expériences de Vincent), des différences notables ne devraient se révéler que pour des cylindres de rayons très faibles.

Aussitôt l'attaque déclenchée, des facteurs de ralentisse-

ment apparaissent vraisemblablement : appauvrissement en fluide actif au voisinage de la surface, obstacle offert par la couche de sel qui s'édifie. A ce sujet plusieurs hypothèses peuvent être faites. Voici les plus simples.

PREMIÈRE HYPOTHÈSE. — Supposons que les vitesses de combinaison soient instantanées. Alors le fluide actif est immédiatement engagé en combinaison dès qu'il touche le solide et, la vitesse apparente de réaction, celle qui est accessible à l'expérience, ne dépend que des possibilités de ravitaillement lequel peut s'effectuer par convection ou par diffusion.

D'une part, en raison de la lenteur de l'attaque, les échauffements au voisinage immédiat de la surface doivent être insignifiants et, s'il n'existe pas de cause extérieure de variation de température, les changements de densité de ce fait sont négligeables. D'autre part, en raison de la dilution extrême du milieu, les changements de concentration ne se traduisent que par des variations infimes de densité. Pour ces deux raisons, l'influence des phénomènes de convection doit demeurer minime. D'ailleurs le fait que l'orientation du solide est sans importance corrobore cette conclusion.

Donc, dans l'hypothèse faite, les phénomènes de diffusion doivent jouer le rôle prépondérant et, pour rendre compte des faits, il faut que, dans un temps donné, le nombre de molécules actives amenées par diffusion sur l'unité d'aire entourant un point de la surface soit fonction croissante de la courbure moyenne en ce point.

DEUXIÈME HYPOTHÈSE. — Faisons les suppositions suivantes :

1° La vitesse de combinaison n'est pas instantanée, en chaque point de la surface du solide, elle est proportionnelle à la concentration en corps actif au voisinage de ce

point (Il suffit d'admettre qu'un contact entre molécules agissantes n'est suivi de réaction qu'autant qu'il s'effectue dans des conditions favorables rarement réalisées).

2° Des forces sélectives d'adhésion de la nature de celles qui sont révélées par l'étude des phénomènes capillaires existent dans l'intersurface et y produisent une concentration en corps actif différente de celle qui règne à l'intérieur du fluide.

Dès lors, pour interpréter les faits, il faut supposer que la concentration au voisinage d'un point d'un solide dépend de la courbure moyenne en ce point.

Développement de la première hypothèse.

Étudions l'action chimique d'un fluide sur la partie moyenne d'un fil cylindrique suffisamment long qui y est plongé ; nous pourrions raisonner comme si ce fil était indéfini. La question peut se traiter en utilisant la théorie de la diffusion due à Fick laquelle est calquée sur celle de Fourier concernant la propagation de la chaleur.

Rappelons d'abord la solution d'un problème préliminaire dont les résultats seront utilisés pour la résolution du problème réel qui se pose.

1. Problème préliminaire. — Nous faisons les hypothèses suivantes :

a) la combinaison chimique est très rapide et les molécules actives se dirigent par diffusion vers la surface du solide qui est une *surface de concentration nulle*. Son rayon R peut être considéré comme invariable (attaque peu prononcée) ;

b) la concentration moyenne du milieu Γ est maintenue constante et conserve cette valeur jusqu'à une distance H

du fil (théoriquement infinie, pratiquement petite). La chute de concentration, cause de la diffusion, se produit donc entre les cylindres de rayons R et $R + H$;

c) le produit de la réaction ne gêne ni l'attaque, ni le ravitaillement en matière agissante ;

d) le coefficient de diffusion D est indépendant de la concentration (supposition légitime en raison de la grande dilution).

Les surfaces cylindriques de rayons R et $R + H$ étant équi-concentrées et leurs concentrations indépendantes du temps, il s'établit un régime permanent : les surfaces coaxiales des précédentes et comprises entre elles sont aussi équi-concentrées et leurs concentrations demeurent fixes ; la concentration c en M à une distance r de O (fig. 18) est donc fonction uniquement de r .

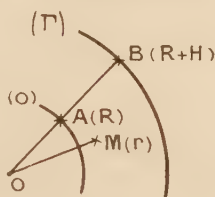


Fig. 18.

Une portion de cylindre limitée par deux sections droites distantes de l'unité de longueur est traversée dans l'unité de temps par une masse de corps actif indépendante de son rayon ; donc :

$$2\pi r \cdot D \cdot \frac{dc}{dr} = C^{te} \quad \text{et} \quad \frac{dc}{dr} = \frac{A}{r} \quad (A = C^{te})$$

d'où :

$$c = A \operatorname{Log} \operatorname{nep} r + B.$$

A et B se déterminent par les conditions aux limites ($c = 0$ pour $r = R$ et $c = \Gamma$ pour $r = R + H$). On trouve tous calculs faits :

$$(1) \quad c = \Gamma \cdot \frac{\operatorname{Log} \operatorname{nep} \frac{r}{R}}{\operatorname{Log} \operatorname{nep} \left(1 + \frac{H}{R} \right)}.$$

Tel qu'il est posé, le problème ne saurait convenir aux expériences faites puisque l'on suppose que le produit de la réaction ne modifie en rien sa marche.

2. — Le problème à résoudre est plus complexe. Limitons-nous au cas où le fil s'entoure d'une couche de sel dont l'épaisseur q est *lentement croissante*. La diffusion s'opère à travers le fluide et le dépôt. Soient k et k' les coefficients de diffusion correspondants que nous supposons encore constants en raison de la faible concentration.

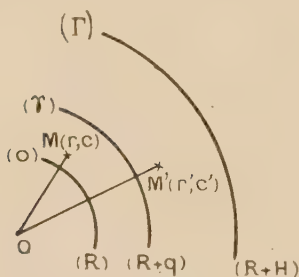


Fig. 19.

Nous supposons en outre qu'à une distance H de la surface du fil, la même quel que soit son rayon, la concentration atteint pratiquement la valeur Γ (concentration moyenne du milieu).

L'épaisseur q croissant avec le temps, le régime n'est pas rigoureusement permanent, mais, en raison de la lenteur de l'attaque, il est lentement variable ; on peut le considérer comme formé par la succession de régimes quasi-permanents. Autrement dit, les cylindres coaxiaux au fil sont des surfaces équiconcentrées dont les concentrations demeurent sensiblement constantes pendant un temps assez long.

La masse dm de corps actif qui, entre les temps t et $t + dt$ traverse le cylindre de rayon r et de hauteur unité tracé dans la couche de sel (fig. 19) est :

$$(2) \quad dm = 2\pi r \cdot k \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \cdot dt.$$

Pendant ce temps, une masse égale traverse le cylindre concentrique de rayon r' , tracé dans la solution ; d'où :

$$(3) \quad dm = 2\pi r' \cdot k' \cdot \frac{\partial c'}{\partial r'} \cdot dt$$

c et c' étant des fonctions de t et de r ou r' . On a donc quel que soit t :

$$(4) \quad r \cdot k \cdot \frac{\partial c}{\partial r} = r' \cdot k' \cdot \frac{\partial c'}{\partial r'}.$$

Au temps t , les concentrations ont respectivement les valeurs, α , γ , Γ à des distances de l'axe R , $R + q$, $R + H$ très approximativement. D'une part, en effet, la réaction s'effectue dans une zone très étroite qui peut être sensiblement confondue avec la surface du solide ; d'autre part, cette surface ne varie pas beaucoup au cours de l'expérience. Les grandeurs γ et q sont des fonctions du temps dont la variation est excessivement lente et q est toujours très petit relativement à R .

Le problème préliminaire peut donc s'appliquer aux systèmes $(R, R + q)$ et $(R + q, R + H)$ et la concentration c au point M à une distance r de l'axe (fig. 19) est :

$$c = \gamma \cdot \frac{\text{Log nep } \frac{r}{R}}{\text{Log nep } \left(1 + \frac{q}{R} \right)}$$

d'où l'on tire :

$$(5) \quad r \cdot k \cdot \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{k\gamma}{\text{Log nep } \left(1 + \frac{q}{R} \right)}.$$

En procédant de même, on trouve l'expression de la concentration c' au point M' du second système, à une distance r' de l'axe. Les constantes se déterminent par les conditions : $c' = \gamma$ pour $r' = R + q$ et $c' = \Gamma$ pour $r' = R + H$. On en tire :

$$(6) \quad r' \cdot k' \cdot \frac{\partial c'}{\partial r'} = \frac{k'(\Gamma - \gamma)}{\text{Log nep } (R + H) - \text{Log nep } (R + q)}.$$

En égalant les seconds membres des équations (5) et (6),

on obtient l'expression de γ en fonction de q et, portant cette valeur dans l'équation (5), il vient :

$$r.k.\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{kk'\Gamma}{k.\text{Log nep } \frac{R+H}{R+q} + k' \text{Log nep } \frac{R+q}{R}}.$$

Or, l'accroissement dq de l'épaisseur du sel pendant l'intervalle de temps dt est relié à la masse dm par la relation :

$$dq = M'.dm : 2\pi(R+q)M.\delta$$

dans laquelle M est la masse de corps actif qui engendre une masse M' de dépôt et δ la densité de ce dépôt supposée indépendante de l'épaisseur. Tirant dm de cette dernière égalité, portant la valeur trouvée dans (2) et posant $M' : M\delta = A$, il vient, après simplifications :

$$(R+q) \left[k(\text{Log nep } \frac{R+H}{R+q} + k' \text{Log nep } \frac{R+q}{R}) \right] dq = Ak.k' \Gamma dt.$$

Par intégration, sachant que pour $t = 0$, $q = 0$, on a :

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} (R+q)^2 \left[k \left(\text{Log nep } \frac{R+H}{R+q} + \frac{1}{2} \right) \right. \\ \quad \left. + k' \left(\text{Log nep } \frac{R+q}{R} - \frac{1}{2} \right) \right] \\ \left. - R^2 \left(k \text{Log nep } \frac{R+H}{R} + \frac{k}{2} - \frac{k'}{2} \right) \right] = 2A.k.k' \Gamma.t \end{array} \right.$$

relation de la forme :

$$f(q, R) = Kt \quad (K = C^{\text{te}}).$$

Nous trouvons ainsi que, si les hypothèses faites sont justifiées, il existe d'une part une loi reliant l'épaisseur du dépôt à la courbure pour une durée déterminée d'expérience, d'autre part, pour un fil donné, une loi d'épaississement en fonction du temps, ce qui est bien conforme aux faits. Étudions la forme que l'équation (7) impose à ces lois.

a) *Loi reliant l'épaisseur du dépôt à la courbure.* — Pour une durée déterminée d'expérience, on a :

$$\frac{\partial f}{\partial q} dq + \frac{\partial f}{\partial R} dR = 0$$

on vérifie immédiatement que $\frac{df}{dq} > 0$. D'autre part, après avoir développé en série les logarithmes, on a :

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial R} = 2kq \left[\text{Log nep} \frac{R+H}{R} - \frac{H}{R+H} \right] \\ - \frac{kHq^2}{R(R+H)} - \frac{k'q^3}{3R^2} + \dots \end{aligned} \right.$$

Le signe de $\frac{\partial f}{\partial R}$ détermine celui de $\frac{dq}{dR}$ et, pour le connaître, il faut être renseigné sur les valeurs de H , R , k , k' et q .

La distance H est théoriquement grande ; l'expérience montre que pratiquement elle est au moins de l'ordre du millimètre. En effet, l'action perturbatrice qu'un fil exerce sur une lame placée en son voisinage se fait sentir tant que leur distance ne dépasse pas quelques millimètres pour les solutions et les atmosphères aux pressions habituelles, quelques centimètres aux basses pressions (Reboul) (2). Donc la distance H à partir de laquelle la concentration atteint la valeur moyenne qu'elle possède dans le milieu est d'au moins 1 mm.

Le rayon R est en général inférieur à 2 mm.

Nous pouvons nous faire une idée de l'ordre de grandeur des coefficients k et k' d'après les travaux de divers expérimentateurs. Pour les solutions k' est de l'ordre de 10^{-6} : pour SO_4Cu en solution très étendue : $28,7 \times 10^{-7}$ (Griffith) ; pour l'iode dans l'alcool : $61,7 \times 10^{-7}$... Pour les gaz, k' est beaucoup plus grand : 0,642 pour H_2 dans O_2 ; 0,722 pour H_2 dans CO_2 .

Nous ne possédons aucune donnée sur k , mais vraisemblablement il est au plus égal à k' concernant les solutions,

L'épaisseur d'air équivalente optiquement à q n'est jamais supérieure à $650 \mu\mu$ car les mesures deviendraient mauvaises ; donc q ne dépasse jamais $650 \mu\mu$: n , n'étant l'indice du dépôt. Par exemple $q < 300 \mu\mu$ pour AgI ($n = 2,25$).

A l'aide de ces données, on peut approximativement assigner une limite inférieure au premier terme du second membre de (8) et montrer qu'il impose le signe de $\frac{\partial f}{\partial R}$. Comme il est positif, il en résulte que $\frac{dq}{dR}$ est négatif.

Ainsi l'hypothèse faite conduit à cette conséquence conforme aux faits : *l'activité chimique sur un fil au bout d'un temps donné est fonction croissante de la courbure de ce fil.*

b) *Loi d'épaississement en fonction du temps.* — Elle est exprimée par l'équation (7) dans laquelle R est constant. En admettant pour les coefficients l'ordre de grandeur donné plus haut, on a :

$$\frac{dq}{dt} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{d^2q}{dt^2} < 0$$

on voit que la courbe représentative monte de plus en plus lentement ce qui est conforme à l'expérience.

Remarque I. — Pour rechercher si l'équation (7) s'accorde avec les résultats expérimentaux, il est inutile de la conserver sous cette forme. En effet après avoir développé les logarithmes en série et comparé l'ordre de grandeur des termes successifs en utilisant les données précédentes, on voit que l'un des termes est de beaucoup prépondérant pour les solutions et l'équation se réduit pratiquement à :

$$(7') \quad R \cdot q \cdot \text{Log nep} \frac{R + H}{R} = Kt.$$

Pour les gaz, en raison de la valeur de k^1 , le terme $\frac{kq^2}{2}$

doit en outre être retenu et l'équation prend la forme :

$$(7'') \quad k.R.q \operatorname{Log} \operatorname{nep} \frac{R+H}{R} + \frac{k'q^2}{2} = K't.$$

Remarque II. — Si k et k' sont du même ordre de grandeur, comme il en est d'emême de r et de r' , l'équation (4) montre que $\frac{\partial c}{\partial r}$ et $\frac{\partial c'}{\partial r'}$ sont aussi du même ordre. Dès lors, en raison de la petitesse de q relativement à H , la concentration γ à l'intérieur du sel est quasi-nulle. La même conclusion demeure si k est très supérieur à k' (ce qui paraît peu probable). Alors $\frac{\partial c}{\partial r}$ est beaucoup plus petit que $\frac{\partial c'}{\partial r'}$ et, eu égard à la faible valeur de q , la concentration dans le sel est sensiblement constante donc presque nulle.

Dans ces deux cas, la résolution du problème conduit à la forme (7'). On peut d'ailleurs montrer directement sur l'équation (7) qu'il doit en être ainsi.

Par contre si l'on suppose que k est assez petit relativement à k' pour que la concentration au contact fluide-sel soit très sensiblement la concentration moyenne du milieu, on est conduit, en traitant le problème directement ou en utilisant l'équation (7) à la relation :

$$q^2 + \frac{q^3}{3R} = Kt.$$

Pour une expérience de durée donnée q serait donc une fonction très lentement décroissante de la courbure, ce qui est en désaccord avec les faits.

3. Comparaison des conséquences de la première hypothèse avec les résultats expérimentaux. — a) *Loi d'épaississement en fonction du temps.* — Suivant (7'), en milieu liquide, la vitesse de réaction serait à peu près constante ; cette conclusion n'est pas conforme à l'expérience, la vitesse diminuant toujours pendant la première phase de l'attaque.

Suivant (7'') la loi serait parabolique quand le fluide est gazeux. Cette conséquence interprète assez bien les faits, comme on l'a vu au chapitre précédent, bien qu'une représentation exponentielle soit préférable.

b) *Loi reliant l'épaisseur à la courbure.* — Pour les solutions la courbe $q = f(R)$ déduite de (7') suit assez fidèlement la courbe expérimentale pour des valeurs convenables de H et de Kt : $k = A$. Ces valeurs peuvent se déterminer rapidement en utilisant sur cette dernière deux points assez éloignés (q_1, R_1) et (q_2, R_2). Tels que $q_1 R_1 = 2 q_2 R_2$.

La figure 20 indique les résultats d'une comparaison pour un cône d'argent attaqué par une dissolution de H^2S . Les constantes ont été déterminées pour les points

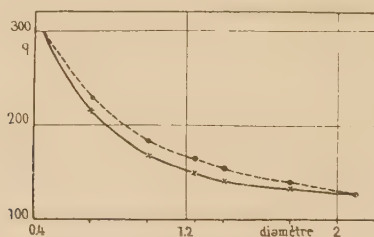


Fig. 20.

(0,45 mm., 300 $\mu\mu$) et (2,1 mm., 128,5 $\mu\mu$) situés au voisinage des extrémités. On a trouvé $H = 2,8$ mm. et $A = 152,35$. La courbe théorique pointillée ne s'écarte pas notablement de la courbe expérimentale et il en est de même dans tous les cas.

Pour les gaz, il serait malaisé de calculer les coefficients $\frac{k}{K}$, $\frac{k}{K'}$ et H à l'aide d'une courbe expérimentale donnée. On opère plus simplement à l'aide de deux courbes correspondant à des temps différents t et t' en utilisant deux couples de points, l'un (q_1, R_1) et (q_2, R_2) sur la courbe t ,

l'autre (q'_1, R_1) et (q'_2, R_2) sur la courbe t' . Les expressions :

$$A = \frac{k}{K'} \text{Log nep} \left(1 + \frac{H}{R_1} \right) \quad \text{et} \quad B = \frac{k}{K'} \text{Log nep} \left(1 + \frac{H}{R_2} \right)$$

se déterminent aisément ; d'où l'équation :

$$\text{Log nep} \left(1 + \frac{H}{R_1} \right) : \text{Log nep} \left(1 + \frac{H}{R_2} \right) = A : B$$

qui résolue graphiquement fournit H et par suite les valeurs des autres coefficients.

Or, ou bien la courbe correspondant à ces coefficients s'écarte nettement de la courbe expérimentale ou bien la valeur trouvée pour le logarithme est inadmissible. En conséquence la relation (γ'') ne saurait relier l'épaisseur à la courbure.

En résumé, la première hypothèse ne permet pas de rendre compte, dans tous les cas, à la fois de l'influence de la courbure et de la loi d'épaississement en fonction du temps. On est donc amené à conclure que, si les phénomènes de diffusion jouent un rôle, ils ne sont pas les seuls à intervenir.

Développement de la deuxième hypothèse.

1. — Admettons que les forces d'adhésion supposées exister dans l'intersurface déterminent dans le fluide, au voisinage de la couche de sel entourant le fil, une concentration γ en corps actif fonction à la fois du rayon R de ce fil et de la concentration moyenne du milieu Γ :

$$\gamma = \varphi(R, \Gamma).$$

Il est logique de supposer que la vitesse de réaction est à chaque instant proportionnelle à γ . D'autre part, à mesure

de la progression de l'attaque, les molécules actives gagnent de plus en plus difficilement le métal ; de plus, leur énergie cinétique diminue vraisemblablement à mesure qu'elles s'enfoncent plus profondément dans la couche saline. Pour ces raisons, la vitesse peut se représenter par l'expression :

$$\frac{dq}{dt} = B \cdot \frac{\varphi(R, \Gamma)}{f(q)} \quad (B = \text{Cte})$$

$f(q)$ étant une fonction croissante de q égale à l'unité pour $q = 0$. Si la concentration Γ est supposée maintenue constante, on obtient par intégration une relation entre la durée de l'expérience, l'épaisseur q et le rayon R :

$$(9) \quad \int f(q) dq = B \cdot \varphi(R, \Gamma) \cdot t + C$$

C est déterminé par la condition $q = 0$ pour $t = 0$.

Des faits bien connus peuvent peut-être suggérer une forme possible pour la fonction $\varphi(R, \Gamma)$. On sait en effet que W. Thomson a démontré, en utilisant le second principe de la Thermodynamique, que la pression p d'une vapeur en équilibre avec son liquide est, à une température déterminée fonction de la courbure de la surface libre. Quand cette surface est sphérique et de rayon R , elle est donnée par :

$$p = p' \pm \frac{2A\sigma}{R(\rho - \sigma)}$$

p' étant la pression pour une surface plane, A la tension superficielle, ρ et σ les poids spécifiques respectifs du liquide et de sa vapeur (le signe $+$ ou $-$ est adopté suivant que la surface est convexe ou concave). Il en résulte que la concentration en vapeur d'eau d'une atmosphère humide au voisinage d'une goutte d'eau est fonction linéaire de la courbure de cette goutte. La différence $|p - p'|$ est faible

(de l'ordre de $\frac{1}{1000} p$ pour $2R = 0,001$ mm.) mais elle permet d'expliquer quantité de phénomènes dont il serait autrement difficile de rendre compte. On a donné de ce fait diverses interprétations ; peut-être est-il dû à des forces s'exerçant dans l'intersurface.

Il se pourrait qu'il en fût de même au voisinage immédiat d'un solide plongé dans un mélange fluide ; la concentration d'un constituant du mélange serait alors une fonction linéaire de la courbure et on pourrait poser :

$$\varphi(R, \Gamma) = \frac{\alpha}{R} + \beta$$

α et β étant des constantes pour une concentration moyenne du milieu donnée. On aurait alors :

$$\int f(q) dq = B. \left(\frac{\alpha}{R} + \beta \right) t + C.$$

2. — Il est impossible de prévoir sans hypothèse compliquée la forme de $f(q)$. Supposons qu'elle puisse se représenter par l'exponentielle a^q . L'égalité précédente devient dès lors :

$$a^q : \text{Log nep } a = \frac{B\alpha t}{R} + B\beta t + C.$$

Et, pour une expérience de durée déterminée faite avec plusieurs fils, on aurait en posant :

$$b = 2B\alpha t. \text{Log nep } a \quad \text{et} \quad c = (B\beta t + C) \text{Log nep } a$$

$$a^q = \frac{b}{2R} + c.$$

On retrouverait ainsi la formule donnée par M. Reboul. Quant à la loi d'épaississement sur un fil donné, elle serait :

$$a^q = B. \text{Log nep } a. \left(\frac{\alpha}{R} + \beta \right) t + C. \text{Log nep } a$$

pour $t = 0$, $q = 0$; donc $C. \text{Log nep } a = 1$. La loi prendrait donc la forme :

$$a^q - 1 = Kt$$

c'est-à-dire qu'elle interpréterait convenablement la première partie de la courbe expérimentale (chap. III).

Remarque. — Si l'on peut poser $f(q) = a^q$, on voit que la couche de sel se comporte, pour le fluide actif, à la manière d'un milieu absorbant pour la lumière. Tout se passe en effet comme si la concentration à une profondeur q était :

$$\varphi(R, l) \cdot a^{-q} = \varphi(R, l) e^{-q \text{ Log nep } a}.$$

$\text{Log nep } a$ serait l'analogue du coefficient d'absorption.

Comparaison des conséquences des deux hypothèses.

Aucune des deux hypothèses faites ne permet d'expliquer complètement les variations de vitesse qui se produisent au cours de la réaction ; mais la deuxième peut être complétée de manière à interpréter quantitativement de façon convenable l'influence de la courbure et la loi d'épaississement dans les débuts de l'attaque alors que la première ne permet qu'une interprétation qualitative. Voici en outre quelques faits qui paraissent mieux s'expliquer par la seconde hypothèse :

1° Quant un métal est immergé partiellement dans un liquide actif, l'attaque progresse parfois non seulement à partir des bords mais encore de la surface libre. La figure 21 indique la limite de l'attaque visible pour un cône d'argent et une lame de cuivre plongés comme il vient d'être dit dans une solution de H^2S .

Il en est de même pour une lame de cuivre parfaitement polie traitée par une solution de soufre dans le benzène, la partie en contact avec la surface libre noircit instantanément comme les bords et, si cette surface est agitée, on observe une série de liserés très étroits correspondant à ses lignes de contact successives avec la lame. On peut encore opérer en disposant une goutte de la solution sur la lame disposée horizontalement ; après agitation dans l'eau pour enlever le liquide actif, on constate l'existence d'un fin liseré jalonnant le contour de la goutte.

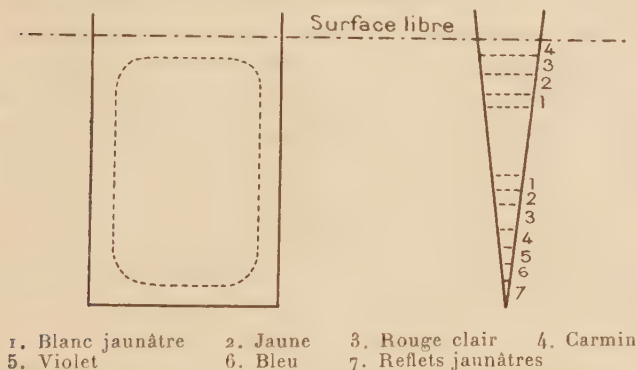


Fig. 21.

Ainsi, souvent les parties superficielles d'un liquide se révèlent plus actives que les parties profondes (l'attaque d'un métal par un acide est plus rapide à la surface libre). Comment expliquer ce phénomène ?

On songe d'abord à l'influence possible de l'oxygène de l'air ; l'explication serait acceptable dans certains cas (par ex. : H^2S sur Cu ou Ag). Par contre, elle ne paraît pas convenir pour les solutions soufrées et moins encore pour les déplacements de métaux de leurs sels.

On pourrait aussi invoquer les inégalités de densité de la solution et du solvant. Quand la première est plus légère, les parties supérieures tendent à s'enrichir en corps actif.

S'il en était ainsi on devrait constater une diminution progressive de l'attaque de haut en bas ; or, les parties attaquées forment sur une lame, comme l'indique la figure 21, un véritable encadrement de la partie centrale. En outre, en raison de la dilution extrême, les inégalités de densité sont très faibles et ne doivent produire que des courants de convection insignifiants.

Le phénomène s'explique beaucoup plus aisément par une différence de concentration à la surface libre et à l'intérieur de la solution. Gibbs a montré, par des considérations thermodynamiques que la couche terminale d'un liquide contenant un corps dissous n'a pas la même composition que l'intérieur et que, si ce corps abaisse la tension superficielle de la solution, ce qui est le cas le plus fréquent, il s'accumule à la surface. S'il en est ainsi, puisque l'influence des bords et celle de la couche superficielle se traduisent de la même manière, il n'est pas déraisonnable de penser que la cause pourrait être la même dans les deux cas : une concentration plus grande en substance active. Bien entendu, cette conclusion, est loin de s'imposer ; cependant elle se présente naturellement à l'esprit.

2° La première hypothèse se prête mal à interpréter l'influence de la courbure dans l'action des solutions de soufre sur le cuivre ; la rapidité des réactions exclut en effet la prépondérance des phénomènes de diffusion. Par contre, il suffit d'admettre que, dans ce cas, la concentration est une fonction très rapidement croissante de la courbure pour expliquer les faits.

3° Si la lenteur de la diffusion est la cause de l'inégalité d'attaque, il est à présumer qu'en pratiquant une mince coupure dont les deux lèvres sont en regard à une très faible distance, on devra ralentir considérablement la réaction le long des bords lesquels ne seront guère plus attaqués que les parties voisines ; l'expérience montre qu'ils ne sont guère moins attaqués. On observe de même que

les arêtes vives en regard d'une très fine rayure sont plus attaquées que les régions voisines.

Par contre une pointe, une arête, un fil fin protègent de l'action chimique les parties peu courbées avoisinantes comme l'a montré M. Reboul (2) pour les réactions en milieu gazeux. Cet effet de protection se fait sentir d'autant plus loin que la pression est plus basse. Je l'ai observé aussi en milieu liquide pour les solutions très diluées ; il s'exerce jusqu'à ce que l'épaisseur de sel formé sur le protecteur soit suffisante pour devenir un facteur de ralentissement.

Ces faits s'interprètent plus commodément avec la seconde hypothèse. La nécessité d'une concentration d'équilibre élevée près des parties très courbées produirait un appel continu de molécules actives, une sorte de distillation vers ces régions à mesure que ces molécules seraient engagées en combinaison.

Phénomènes divers en faveur de la deuxième hypothèse.

Examinons dans ce qui suit un certain nombre de phénomènes qui ne sont pas d'ordre chimique et qui paraissent fournir un appui à la seconde hypothèse.

a) *Phénomènes d'adsorption.* — On comprend aisément qu'entre deux phases A et B juxtaposées il existe une zone mince de transition dont les propriétés diffèrent de celles de ces phases ; mais en traversant cette zone suivant l'une de ses normales, on ne passe pas nécessairement des propriétés de A (densité ou composition par exemple) à celles de B par variations constamment de même sens. Si l'une des phases est un mélange, on observe un accroissement plus ou moins important de quelques-uns de ses constituants. C'est le phénomène d'adsorption superficielle. Or, les travaux de divers expérimentateurs semblent montrer

qu'il existe une relation entre la composition et la courbure de l'intersurface.

Mc Taggart (12) a mis en évidence que la charge électrique de petites bulles d'air en suspension dans une solution aqueuse de nitrate de thorium dépend à la fois de la concentration du sel et du rayon de la bulle. Voici les résultats fondamentaux de son travail :

α) La charge, négative dans l'eau pure, diminue en valeur absolue, s'annule, devient positive et croît quand la concentration augmente ; elle n'est négative que pour de très faibles concentrations (inférieures à 8×10^{-6}).

β) Si ayant chassé les gaz d'une solution par exposition dans le vide on y fait arriver une fine bulle, l'air se dissout lentement et on peut suivre les variations de la charge en fonction de volume. Or, si la concentration est assez faible pour que la charge initiale soit négative, on observe encore que cette charge diminue, s'annule, puis devenant positive, croît. Les bulles n'ont d'ailleurs pas la même taille quand se produit le renversement, elles sont d'autant plus grosses que la bulle initiale l'est elle-même ce qui suggère l'idée d'une sorte de coagulation d'une substance à leur surface.

Ces faits s'expliquent si on admet que la surface air-eau adsorbe de l'hydrate de thorium colloïdal engendré par l'hydrolyse du nitrate ; les particules du colloïde rassemblent autour d'elles des ions H_+ et Th_+ et les portent sur la surface. Si l'interprétation précédente est exacte, le changement de signe de la bulle, quand son rayon diminue est une preuve expérimentale d'une relation entre la courbure d'une surface et son pouvoir adsorbant.

Murray (13) a étudié l'influence de la grosseur de particules colloïdales de gomme-gutte sur l'adsorption de certains électrolytes : $(SO_4)^3Al^2$, $NaCl$, $BaCl^2$. Pour cela, il a déterminé pour des particules de grosseur variable, la concentration minimum susceptible de produire la coagulation.

Les résultats ne peuvent se traduire par des courbes continues qu'autant que l'on choisit comme variable l'aire de l'intersurface par unité de volume de la solution. Or, on trouve que l'adsorption n'est pas proportionnelle à la surface : *les petites particules adsorbent plus que les grosses.*

Tammann et Diekmann (14) ont déterminé la température minimum à partir de laquelle des matières pulvérulentes sont susceptibles d'adsorber du mercure quand on y dépose une goutte de ce liquide. La température de pénétration est d'autant plus basse que la poudre est plus fine. L'influence de la grosseur des grains se fait encore nettement sentir ; il est vrai que leur courbure est ici mal définie.

b) *Formation de givre.* — On sait que les dépôts de givre s'effectuent de préférence sur les points anguleux des objets (bords et pointements des brindilles, nervures des feuilles). M. Reboul a fait des mesures en opérant ainsi : quand les conditions atmosphériques sont favorables, il expose face au vent un cadre dans lequel sont tendus verticalement des fils de diamètres différents distants d'environ 5 cm. et il mesure en fonction du temps l'épaisseur du dépôt formé. Voici les résultats d'une détermination que M. Reboul m'a communiqués :

Diamètre (mm.)	Épaisseurs pour une exposition de :			
	1/4 h.	1 h.	3 h.	20 h.
0,5	très faible	1	4	25
0,75	0	0,5	3	25
1	0	très faible	2	25
3	0	0	1	22
4	0	0	0,5	22
8	0	0	0	20

Il y a analogie étroite entre cette expérience et celles que j'ai décrites dans le Chapitre II. Au début, l'épaisseur du givre est fonction croissante de la courbure du fil ; ensuite, le dépôt s'effectuant sur des cristaux déjà formés,

l'influence du rayon intervient de moins en moins et l'épaisseur tend à s'uniformiser.

c) *Tension d'une vapeur saturante.* — J'ai déjà fait observer qu'admettre que cette tension est fonction de la courbure du liquide générateur revient à dire que la concentration en vapeur au voisinage d'une goutte est fonction de son rayon.

Dans les divers phénomènes que je viens d'énumérer, il paraît y avoir condensation de particules de constitution variable (granules colloïdaux, ions électrolytiques, gouttelettes liquides, molécules) à la surface de séparation de deux phases. Le dernier phénomène pourrait, il est vrai, s'expliquer par des considérations cinétiques. Par contre, les autres doivent mettre en jeu des forces d'adhésion et l'on dirait que, sous l'action de ces forces, les particules se dirigent et se concentrent vers les régions de grande courbure. Le petit nombre de cas étudiés où il en est réellement ainsi n'autorise pas à généraliser ; d'ailleurs les expériences qui peuvent être tentées dans cette voie sont délicates et d'une interprétation difficile. Mais si ces cas devenaient plus nombreux, il ne serait pas déraisonnable de penser que, pour les réactions chimiques, dont certaines ne se distinguent pas essentiellement d'une adsorption proprement dite (Duclaux) (15) les forces d'affinité produisent le même effet.

Mesures électrométriques.

Si la composition du milieu au voisinage de la surface de séparation de deux phases est une fonction de la courbure de cette surface, il doit exister une différence de potentiel entre deux électrodes de même nature mais de courbures différentes plongées dans un même électrolyte.

J'ai fait à ce sujet de nombreuses expériences dont le

principe est le suivant : on constitue un élément en plongeant dans un électrolyte en solution très étendue deux fils de nature aussi identique que possible, parfaitement propres, de diamètres différents. Cet élément est entouré de papier noir pour le préserver de tout effet actino-électrique ; sa force électromotrice est mesurée à l'électromètre capillaire par une méthode de compensation. Aucun phénomène thermoélectrique n'intervenait de façon appréciable car, certaines déterminations ayant été faites en utilisant un vase de Dewar, les résultats n'ont pas été différents.

Les expériences sont délicates et leur interprétation malaisée pour les raisons suivantes :

1° Un élément constitué avec deux fils d'un même échantillon de métal et de même rayon possède presque toujours une f. é. m. dépassant parfois le millivolt. Si l'on met en court-circuit pendant quelques minutes, cette f. é. m. diminue et ne varie plus ensuite que lentement. Ex. : élément $\text{Cu}|\text{SO}^4\text{Cu}|\text{Cu}$; diamètre des électrodes : 2,1 mm. ; f. é. m. initiale : 7×10^{-3} volts ; après avoir mis en court-circuit : 2×10^{-4} volts. On observe bien entendu le même phénomène quand les électrodes sont de rayons différents. Pour cette raison, les nombres cités dans la suite ont été tous obtenus après mise préalable en court-circuit.

2° La f. é. m. ainsi mesurée dépend presque toujours de la durée d'immersion des électrodes. Tant qu'elle ne dépasse pas une dizaine de minutes, on trouve en général une valeur très faible (par ex. : de l'ordre de 10^{-4} volts) et à peu près constante, mais souvent elle varie à la longue, peut changer de signe et acquérir une valeur de plusieurs millivolts ; quand il en est ainsi, il n'est pas rare de constater une altération sensible des électrodes :

Ex. : élément (1) : $\text{Ag}|\text{NO}^3\text{Ag}|\text{Ag}$; fil A (2,2 mm.) ; fil B (0,6 mm.). Valeur de $V_B - V_A$ en volts :

Au bout de	4 minutes.	. . .	2×10^{-4}
—	8	— . . .	2×10^{-4}
—	15	— . . .	très petite et positive
—	20	— . . .	1×10^{-4}
—	45	— . . .	17×10^{-4}
—	60	— . . .	15×10^{-4}

élément (2) : $\text{Cu}|\text{SO}^4\text{Cu}|\text{Cu}$; fil A (1,9 mm.) ; fil B (0,5 mm.).

Valeur de $V_B - V_A$ en volts :

Au bout de	5 minutes.	. . .	3×10^{-4}
—	10	— . . .	3×10^{-4}
—	20	— . . .	négative et très faible
—	35	— . . .	2×10^{-4}
—	45	— . . .	14×10^{-4}
—	60	— . . .	16×10^{-4}

Dans ce dernier cas, les électrodes étaient nettement altérées à la fin de l'expérience.

En conséquence, dans la plupart des cas, les mesures n'ont de sens que si elles sont effectuées quelques minutes seulement après l'immersion.

3° Si l'on effectue plusieurs mesures de la f. é. m. d'un élément donné au début de l'immersion, après avoir chaque fois nettoyé minutieusement de la même manière les électrodes, les valeurs obtenues sont rarement concordantes. Exemple : élément (1) : résultat de 10 mesures successives de $V_B - V_A$ (B étant le fil le plus fin) :

1×10^{-4} ; 3×10^{-4} ; très faible et positive ; 1×10^{-4} ; faible et négative ; faible et positive ; 2×10^{-4} ; 5×10^{-4} ; faible et positive ; 2×10^{-4} .

Ces résultats, on le voit ne permettent pas de fixer la valeur de $V_B - V_A$; tout ce que l'on peut dire, c'est que, à l'exception de la 5^e mesure, cette d. d. p. est positive.

Il en est de même pour la plupart des exemples étudiés ; seul peut être déterminé avec assez de certitude le signe de la f. é. m. d'un élément à électrodes de même nature, immergées depuis peu de temps. Alors les déterminations

proprement dites sont relativement rapides puisqu'il suffit dans chaque cas de noter le sens du déplacement du mercure de l'électromètre, seuls les nettoyages sont longs.

Expérience 1. — Un fil d'argent a été découpé en tronçons de 7 cm. environ de longueur qui, attaqués pendant des temps différents par NO^3H ont été amenés aux diamètres suivants en mm. : 2,15, 1,9, 1,65, 1,35, 1,1, 0,7, 0,6, 0,4.

Leurs surfaces ont été ensuite nettoyées comme il a été indiqué au Chapitre II. On peut avec cette série réaliser 28 éléments $\text{Ag} | \text{NO}^3\text{Ag} | \text{Ag}$; A étant le fil le plus gros, on a trouvé $V_B - V_A > 0$ à l'exception des trois éléments suivants :

$$\begin{array}{ll} (1,9 \text{ et } 1,65) & (1,35 \text{ et } 1,1) : \text{résultats douteux.} \\ (0,7 \text{ et } 0,6) & : V_B - V_A < 0. \end{array}$$

Deux tronçons de même diamètre présentaient une d. d. p. inférieure à 10^{-4} volts.

Expérience 2. — Fils de cuivre préparés comme dans l'expérience précédente de diamètres en mm. : 2,2, 1,8, 1,55, 1, 0,8, 0,5. On a réalisé 15 éléments $\text{Cu} | \text{SO}^4\text{Cu} | \text{Cu}$; A étant le fil le plus gros, on a trouvé $V_B - V_A < 0$ sauf pour les éléments (1,8 et 1,55) (1,1 et 0,8) pour lesquels $V_B - V_A > 0$.

D'expériences analogues aux précédentes, il semble résulter que si un élément est formé de deux fils A et B d'un même métal (A étant le fil plus gros) plongés dans un électrolyte donné, la d. d. p. $V_B - V_A$ est de signe presque toujours le même.

La quasi-constance de ce signe peut-elle être attribuée à une concentration de l'électrolyte au voisinage des fils fonction de leur courbure ? Autrement dit, avons-nous réalisé des piles de concentration ? S'il en était ainsi, on aurait

affaire dans les deux exemples précédents à des piles à cathion et la concentration en sel à proximité d'un fil serait fonction croissante de la courbure dans le premier cas, décroissante dans le second. Il est d'ailleurs aisé de voir que si la d. d. p. mesurée a pour origine une telle différence de concentration, cette dernière doit être très faible. En effet, les deux fils A et B seraient entourés de gaines liquides L_A et L_B de composition différente de celle de la majeure partie de la solution L et la d. d. p. serait :

$$V_B - V_A = A | L_A + L_A | L + L | L_B + L_B | B.$$

En exprimant les divers termes conformément à l'hypothèse de Nernst, on aurait :

$$V_B - V_A = 2,303 \cdot \frac{2v}{n+v} \cdot \frac{RT}{m} \cdot \log \frac{C_B}{C_A}$$

expression dans laquelle C_A et C_B sont les concentrations en ions des liquides L_A et L_B (ou en sel puisque ce dernier est, en raison de la dilution à peu près complètement dissocié) u et v les vitesses des cathions et anions pour une variation de potentiel de 1 volt par cm., m la charge de l'ion-gramme monovalent et T la température absolue.

Pour l'élément $Ag | NO^3 Ag | Ag$ étudié plus haut, la d. d. p. mesurée est voisine de 10^{-4} volts ; admettons cette valeur ; d'autre part $\frac{v}{u+v} \neq 0,5$; d'où pour $T = 293^\circ$, il vient :

$$\frac{C_B}{C_A} \neq 1,004.$$

Mais, cette conclusion ne s'impose pas nécessairement, la constance du signe de $V_B - V_A$ peut être attribuée à une variation de structure du fil initial de la périphérie au centre de sorte qu'en attaquant ce fil plus ou moins profondément par un acide on obtiendrait en réalité des élec-

trodes à surface de nature différente. Quelques observations paraissent cependant favorables à l'hypothèse d'une concentration fonction du rayon telles les suivantes :

a) Si l'on effectue plusieurs fois la mesure de $V_B - V_A$, le fil le plus gros étant immergé de moins en moins, on constate souvent un affaiblissement de la d. d. p. parfois suivi d'un changement de signe. Ce résultat s'explique immédiatement dans l'hypothèse précédente ; si en effet, la concentration en sel varie quand on passe de la région moyenne à l'extrémité du fil, l'influence de cette extrémité se fera d'autant plus sentir que la partie immergée sera moins longue d'où une atténuation de la d. d. p. et même dans certains cas son renversement ;

b) Guillaume (17) signale l'observation suivante de Spring : deux tiges d'étain l'une râclée et brunie, l'autre altérée par HCl jusqu'à apparition des figures de corrosion, plongées dans une solution de SnCl^2 présentent entre elles une d. d. p. ($1,5 \times 10^{-3}$ volts) et l'étain bruni se dissout pendant le fonctionnement de la pile. Il est aisé de voir que tout s'explique si l'on admet que la concentration en SnCl^2 est plus grande le long des fines arêtes produites par la corrosion.

Ce qui rend difficile l'interprétation des résultats précédents c'est qu'il est impossible d'affirmer que les surfaces de deux fils sont rigoureusement de même nature. En employant des électrodes de mercure, on évite cet inconvénient. Soit l'élément $\text{Hg} | \text{SO}^1\text{H}^2 | \text{Hg}$ dans lequel l'une des électrodes est une large surface, plane sur la plus grande partie de son étendue et l'autre B contenue dans un tube fin et par suite très courbée (dispositif de l'entonnoir de Lippmann). On peut constater que $V_B - V_A$ est toujours positif (Lippmann l'a d'ailleurs fait remarquer dans sa thèse). Quand on réunit métalliquement les deux mercures, cette d. d. p. disparaît en peu de temps et se rétablit len-

tement quand on ouvre de nouveau le circuit. Elle semble ne pouvoir être attribuée qu'à une différence de concentration de l'électrolyte au voisinage des deux mercures mais la présence du verre entourant B empêche de rapporter nécessairement ce phénomène à la courbure des électrodes. J'espère pouvoir effectuer des expériences plus aisées à interpréter en opérant avec des gouttes de mercure de rayons variables.

En définitive, les résultats des expériences qui viennent d'être décrites ne permettent ni de confirmer, ni d'infirmer la seconde hypothèse. Tout ce qui peut être retenu c'est que si la f. é. m. initiale mesurée résulte d'une différence de concentration, cette dernière doit être très faible. Les phénomènes chimiques étudiés dans le Chapitre II conduisent plutôt à admettre l'existence d'une différence de concentration notable. La contradiction n'est cependant qu'apparente ; en effet, les forces d'adhésion ou d'affinité dans l'intersurface sont certainement beaucoup plus grandes dans le second cas ; dès lors, il n'est pas étonnant que le rôle de la courbure se manifeste avec plus d'intensité.

Influence de la surface de séparation de deux phases sur les réactions chimiques qui s'effectuent en son voisinage immédiat.

Quelle que soit l'interprétation exacte, on voit que la courbure des surfaces de séparation peut, dans certains cas, jouer un rôle prépondérant dans les réactions chimiques et les phénomènes d'adsorption. C'est là l'un des facteurs par lesquels se traduit l'influence si souvent remarquée de la configuration superficielle (les limailles et poudres s'oxydent plus facilement que les corps en masse, le fer rayé se rouille plus vite que le fer poli, les émulsions, suspensions et colloïdes sont les adsorbants par excellence, beaucoup de catalyseurs sont ou pulvérulents ou poreux).

Le rôle de cette configuration est presque toujours présenté comme dû à un grand développement de la surface. Toutefois, si la grandeur de l'aire intervient indiscutablement, elle ne saurait être seule invoquée dans tous les cas. Ainsi, M. Manville (16) a déterminé les températures de réaction commençante correspondant respectivement aux deux réactions : $C + O^2 = CO^2$ et $C + O = CO$ s'effectuant dans un courant d'oxygène pur et sec, en opérant sur des poudres de charbon de grosseur moyenne variable ; ces températures ont été trouvées d'autant plus basses que les poudres sont plus fines. L'étendue de la surface ne joue ici aucun rôle. Dès lors, la nature des grains étant la même, l'explication doit être recherchée soit dans leurs dimensions, soit dans les intervalles capillaires qu'ils déterminent.

A priori, dans un phénomène qui s'effectue au contact solide-fluide, l'influence de la surface de séparation, quand sa nature est partout la même, peut se manifester : a) *par son étendue* ; b) *par les intervalles capillaires qu'elle délimite* ; c) *par la courbure moyenne en ses divers points*.

Bien entendu, pour établir nettement l'influence de l'un de ces facteurs, il faut maintenir constants les deux autres.

a) *Rôle de l'étendue de la surface*. — Ce rôle est presque évident ; mais des expériences destinées à le montrer doivent être du genre de celles de Wenzel (1777). Ce chimiste mesura la vitesse d'attaque d'acides sur des surfaces métalliques *polies et planes*. Il vit clairement qu'elle est proportionnelle à la surface. C'est là au fond une forme particulière de la loi d'action de masse.

b) *Rôle des espaces capillaires superficiels*. — Il a été nettement mis en évidence par Becquerel qui a montré que des substances peuvent réagir différemment suivant qu'elles sont mises en présence dans les conditions habituelles ou dans des espaces capillaires. Ainsi le mélange de deux solutions, l'une de SO^4Cu ou de $(NO^3)^2Cu$, l'autre de monosulfure de sodium donne, dans les conditions ordinaires un

précipité noir de sulfure de cuivre. Or, quand ces deux liquides se rencontrent soit dans une fêlure très étroite pratiquée dans un tube de verre soit dans l'espace limité par deux lames de verre étroitement serrées l'une contre l'autre, une autre réaction se produit : des cristaux rouges de cuivre, formés par réduction du sel apparaissent.

Dans les exemples donnés par Becquerel le solide qui délimite l'intervalle capillaire ne prend pas part, en définitive, à la réaction ; son rôle rappelle les actions catalytiques ; mais on peut en inférer que si la surface d'un solide présente de tels espaces, son attaque par un fluide peut se trouver fortement influencée.

c) *Rôle de la courbure.* — Les expériences de Pascal et Decarrière concernant l'activité catalytique du platine, celles de M. Reboul et les miennes ont trait à ce dernier facteur.

Je n'ai rappelé, à dessein, que les expériences établies de manière que seul, l'un des facteurs ci-dessus mentionnés soit susceptible d'agir. Or, dans la plupart des cas, la structure superficielle est telle que tous ces facteurs peuvent intervenir à la fois et qu'il est pratiquement impossible d'affirmer que l'un d'eux joue le rôle prépondérant. Par exemple, l'action chimique ou le pouvoir adsorbant d'une poudre n'est pas nécessairement une conséquence du grand développement de sa surface ; il est en effet impossible de pulvériser un corps sans accroître en même temps la courbure moyenne en ses divers points et aussi, quand les fragments sont en contact, le nombre des espaces capillaires compris entre eux. Rien ne prouve donc que ces deux derniers éléments n'interviennent pas. De même, le pouvoir catalytique des corps pulvérulents et poreux pourrait être dû à l'intervention de tous ces facteurs.

CHAPITRE V

Influence de la courbure des conducteurs dans les phénomènes d'électrolyse.

Nous avons vu (Chap. II) que le rôle de la courbure se fait nettement sentir dans les réactions où le métal d'un sel dissous se dépose sur un autre métal plongé dans la solution ; il est remarquable que les couples voltaïques, qui interviennent alors nécessairement dès que le dépôt est commencé, ne modifient en rien l'allure du phénomène. J'ai par suite été conduit à rechercher s'il en est encore de même dans les réactions qui *dès le début* mettent en jeu de tels couples et d'une manière générale, dans les phénomènes d'électrolyse.

On ne saurait établir une classification de nature entre ces divers phénomènes ; tous, en effet, font intervenir les f. é. m. de chaînes constituées par deux métaux et un électrolyte. Mais quand la f. é. m. est extérieure à l'électrolyseur ou bien quand cet électrolyseur est une pile hydro-électrique du type ordinaire dans laquelle les deux conducteurs ne se touchent pas dans la solution, il est possible, en donnant aux électrodes une forme et une disposition convenables, de se faire au moins grossièrement une idée de la répartition des lignes de courant et l'interprétation des résultats se trouve facilitée ; il en est ainsi pour les exemples rangés dans le groupe α . Dans le groupe β sont étudiés des couples voltaïques proprement dits : deux métaux en contact dans une solution d'un sel ou d'un acide en dépla-

cent le métal ou l'hydrogène lesquels apparaissent sur l'un des métaux. Dans ce dernier cas, les lignes de courant étant le plus souvent mal déterminées, l'interprétation devient plus délicate.

1° GROUPE α

Les phénomènes sont d'autant plus nets que l'apparition des ions est plus lente ce que l'on obtient en utilisant : 1° des solutions très diluées (ex. : $\frac{1}{100}$ mol.-g. par litre) ; 2° des courants de l'ordre du centiampère. Les résultats généraux sont conformes à ceux des expériences qui suivent : dans les exemples 1 et 2 l'électrolyse est obtenue à l'aide d'une f. é. m. extérieure, dans l'exemple 3, elle se produit dans un élément de pile.

a) *Expérience 1. — Electrolyse du sulfate de cuivre avec anode de cuivre et cathode d'argent ou de platine.* — Concentration : $\frac{1}{100}$ mol.-g. par litre ; intensité du courant : 1 à 2 centiampères ; anode A : 10 cm. $\times$ 10 cm. ; cathode C : 4 cm. $\times$ 4 cm. ; les fils de connexion sont isolés dans le liquide ; l'expérience a été faite pour diverses orientations de C relativement à A.

Quand C est parallèle à A et en regard de la région centrale un dépôt rosé de cuivre apparaît aux sommets sur la face de C qui reçoit le courant, s'étend le long des arêtes et forme un encadrement régulier de largeur croissante de sorte que le phénomène rappelle l'attaque d'une lame par un fluide. Sur la face opposée, le dépôt s'effectue plus lentement mais il s'amorce et progresse de la même manière. Par la suite le dépôt devient noirâtre et les différences s'estompent peu à peu.

Quand C est perpendiculaire à A (fig. 22), le cuivre apparaît naturellement en premier lieu aux sommets *a* et *b* les

plus rapprochés de A mais les autres sommets sont recouverts non seulement bien avant les régions centrales mais encore avant la majeure partie des arêtes *ad* et *bc* ; d'où un encadrement plus large du côté de l'anode. Les aspects successifs d'une face au bout de 5, 8, 12 et 15 minutes sont représentés. Si la lame a été munie préalablement de quelques rayures, elles sont recouvertes avant les parties voisines comme le montre un examen à la loupe.

Pour des intensités de courant plus faibles, le dépôt s'ef-

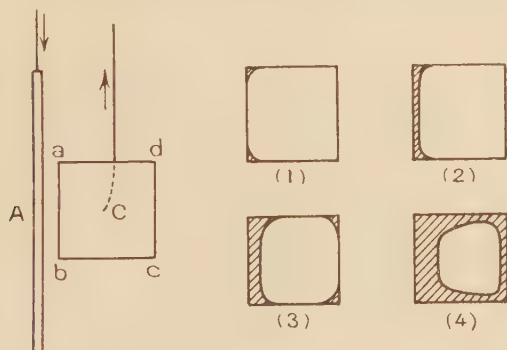


Fig. 22.

fectue en couche mince dont les teintes rappellent parfois de très près celles des anneaux de Newton.

b) *Expérience 2.* — Electrolyse d'une solution très étendue d'acide sulfurique. — Intensité : 1 centiampère. L'anode est une large plaque de cuivre ; la cathode est un cube de cuivre dont l'une des faces est parallèle à l'anode, ce qui permet de réaliser à la fois toutes les dispositions de l'expérience précédente ; sur la face C quelques rayures ont été tracées.

L'hydrogène apparaît peu à peu en formant des gaines brillantes. La figure 23 représente les aspects des faces A, B et C au bout de 10, 20, 25 minutes ; les parties ombrées sont recouvertes de bulles. On remarque : 1° que le revê-

tement gazeux le long d'une arête s'amorce toujours à partir des sommets ; 2° que les gaines envahissent les faces planes à partir des arêtes ; 3° que les rayures de la face C sont jalonnées de bulles bien avant les parties planes qui les entourent. Le cube cathode peut être disposé autrement, dans l'ensemble les résultats sont les mêmes.

Avec une solution de SO^4Cu , la cathode se recouvre à la fois de cuivre et d'hydrogène et toujours l'un et l'autre se forment de préférence aux points anguleux.

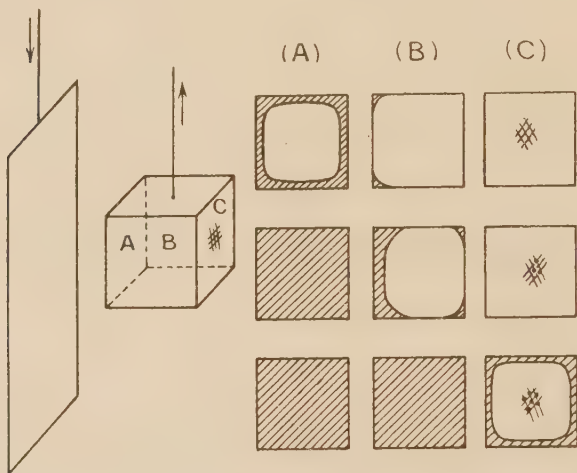


Fig. 23.

c) *Expérience 3.* — Élément de pile $\text{Cu} | \text{SO}^4\text{H}^2 | \text{Zn}$ (solution très diluée. Disposition : fig. 24). L'électrode de cuivre est munie d'encoches e et e' , d'un trou t et de quelques rayures à angles vifs r .

Quelques secondes après passage du courant, des noyaux de bulles apparaissent aux rayures, puis, dans l'ordre, aux régions suivantes : trou, encoches, sommets a et b , sommets c et d . Pendant quelques minutes, à l'exception de bulles éparses le long de l'arête ab , la formation et le

dégagement du gaz sont localisés en ces points. Ce n'est qu'ensuite que des gaines naissant des sommets envahissent les arêtes et forment un encadrement (ligne pointillée) de largeur croissante.

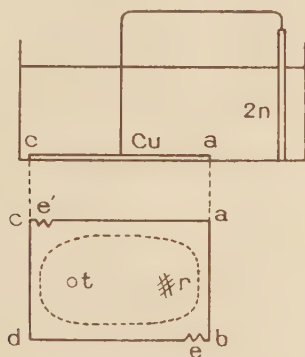


Fig. 24.

2° GROUPE β

Pour les exemples rangés dans ce groupe, la lenteur de l'action et la grande dilution ne sont pas toujours des conditions nécessaires ; en effet, quand c'est un gaz qui apparaît, le phénomène se manifeste parfois presque instantanément ; de plus il est possible parfois d'utiliser des solutions contenant jusqu'à $\frac{1}{10}$ de mol.-g. par litre.

a) *Expérience 1.* — On confectionne un arbre de Saturne : trois fils de cuivre A, B, C de diamètres respectifs 0,5, 1, 3 mm. sont reliés à une lame de zinc L elle-même fixée au bouchon d'un flacon (fig. 25) ; les fils et une partie du zinc plongent dans une solution d'acétate de plomb à 1 g. par litre.

Des lamelles de plomb formant des houppes uniquement le long des arêtes apparaissent très rapidement sur le zinc ; on sait d'ailleurs qu'il n'est point besoin de couple pour

cela. Puis sur les fils de cuivre on observe en premier lieu un dépôt noir pulvérulent commençant à la partie supérieure en liaison avec le zinc et s'avancant lentement vers le bas mais avec une vitesse fonction croissante de la courbure du fil. Par exemple, au bout d'une heure, le noircissement recouvre une longueur d'environ 6 cm. sur A, 5,5 cm. sur B et seulement 2,5 cm. sur C ; de plus les extrémités des fils ainsi que les petites inégalités superficielles sont noires et constituent autant de centres autour desquels le dépôt s'étend. C'est le fil A qui est tout noir le

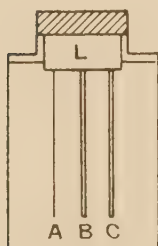


Fig. 25.

premier, puis B, puis C. De plus de petits cristaux brillants apparaissent et leur progression rappelle tout à fait celle du dépôt noirâtre précédent, en particulier, ils forment des houppes volumineuses aux extrémités. A la longue cependant les différences disparaissent.

Les fils peuvent être remplacés par une lame mince, alors les houppes restent pendant très longtemps localisées aux bords.

b) *Expérience 2.* — Une lame de cuivre sur laquelle sont tracées quelques rayures est plongée dans une solution très étendue d'acide sulfurique. On la met en contact, dans le liquide, avec une lame de zinc. Quelle que soit la disposition des deux lames, les résultats généraux sont les suivants : 1° les bulles apparaissent très rapidement au voisinage immédiat de la ligne de contact ainsi que sur les régions anguleuses ; 2° il suffit souvent de produire le contact pendant un temps très court pour voir aussitôt les rayures jalonnées de bulles ; 3° les parties planes ne sont recouvertes que longtemps après, une gaine gazeuse progressant plus ou moins vite à partir de la ligne de contact.

Les résultats de ces expériences sont concordants ; les régions anguleuses des électrodes sont privilégiées quant à l'apparition des ions. Dans le but de rechercher l'explica-

tion de ce fait, examinons de quoi dépend dans les débuts de l'électrolyse, la masse de cathion qui apparaît dans un temps donné sur l'unité d'aire entourant un point A d'une électrode (fig. 26).

Soit V le potentiel de la tranche liquide située en regard de la surface, $V + dV$ celui d'une surface équipotentielle infiniment voisine distante de dn , dS un élément de surface entourant le point A, u et ρ respectivement la densité du courant et la résistivité du milieu au voisinage de ce point. On a, en appliquant la loi d'Ohm au tube de courant de section dS :

$$-dV = u \cdot dS \cdot \rho \cdot \frac{dn}{dS} = u \cdot \rho \cdot dn$$

d'où :

$$u = - \frac{1}{\rho} \frac{dV}{dn}.$$

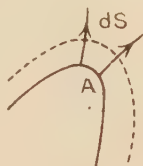


Fig. 26.

La théorie des ions fournit une expression de la conductivité $\frac{1}{\rho}$. Si la molécule de l'électrolyte fournit p anions (mobilité k , valence n) et p' cations (mobilité k' , valence n') on a ($pn = p'n'$) :

$$\frac{1}{\rho} = \gamma \alpha (pnk + p'n'k')e = \gamma \alpha pn(k + k')e$$

γ étant la concentration de la solution (nombre de mol.-g. par unité de volume) α le coefficient de dissociation et e la charge de l'ion-gramme monovalent.

Quand la dilution est extrême, les mobilités sont des constantes pour un électrolyte donné et la dissociation ionique est quasi-complète ($\alpha = 1$) ; dès lors la conductivité est proportionnelle à la concentration et l'on peut écrire :

$$(1) \quad u = -A\gamma \frac{dV}{dn} \quad (A = C^{te}).$$

Ainsi, tant qu'un régime permanent subsiste, la masse de cathion dégagé ou déposé autour d'un point est proportionnelle à la fois à la concentration du milieu et au champ.

Or ces facteurs varient pour des causes multiples ; en effet, la solution s'appauvrit graduellement au voisinage de l'électrode ; de plus la résistance locale change à mesure de l'édification du dépôt et, quand ce dernier est formé de particules métalliques, de nouveaux couples voltaïques prennent naissance ; d'où une variation du champ qui doit vraisemblablement se faire par à-coups. Aussi, bien que l'égalité (1) soit vraie à chaque instant, nous ne pourrions pratiquement l'utiliser qu'autant que nous posséderons des renseignements au moins qualitatifs sur le champ c'est-à-dire : a) tout à fait au début du phénomène si le dépôt est divisé (bulles, fragments métalliques) ; b) tant que l'électrolyse n'est pas trop avancée quand le cathion forme une lame mince (le champ devant alors varier de manière continue). Le fait que les ions, dans ces cas, apparaissent de préférence aux points anguleux doit donc être attribué soit à une grande valeur du champ, soit à une forte concentration de l'électrolyte autour de ces points, ces deux facteurs pouvant d'ailleurs intervenir simultanément.

Or, pour une d. d. p. donnée entre les tranches liquides entourant immédiatement les deux électrodes, le champ au voisinage d'un élément dS de l'une d'elles dépend à la fois de l'orientation de cet élément, de sa distance à l'autre électrode comptée sur une ligne de courant et de sa courbure moyenne. Mais ce dernier facteur joue un rôle prépondérant dès que la courbure atteint une grande valeur (point fixe, arête vive) ; on obtient alors un champ local bien supérieur au champ moyen. L'existence d'un tel champ est-elle suffisante pour expliquer le phénomène en question ?

Supposons que l'on puisse : 1° mesurer les masses d'ions m et m' qui apparaissent dans un temps donné sur l'unité

d'aire entourant deux points A et A' d'un électrode ; 2° calculer les champs h et h' au voisinage de ces points. La comparaison des rapports $\frac{m}{m'}$ et $\frac{h}{h'}$ nous fournira peut-être quelques renseignements à ce sujet. En effet, si h étant supérieur à h' , le premier rapport est nettement supérieur au second, l'hypothèse d'une concentration fonction de la courbure se trouvera fortifiée. Bien entendu, pour qu'une telle expérience soit probante, il faut que les champs ne varient guère pendant sa durée et que les masses m et m' puissent être intégralement mesurées.

J'ai étudié, dans ce but, l'électrolyse d'une solution étendue d'un sel haloïde alcalin entre électrodes de cuivre en utilisant comme anode a (fig. 27) une large lame au milieu de laquelle est encastré un petit bloc de cuivre ayant approximativement la forme d'un hyperboloïde de révolution et comme cathode c une lame placée sensiblement dans le plan principal non transverse de l'hyperboloïde.



Fig. 27.

Considérons le sommet S et un point M suffisamment éloigné de S et du pourtour de l'anode. Si l'halogène libéré se combine intégralement au cuivre, les masses m et m' relatives à S et à M sont proportionnelles aux épaisseurs de sel formé en ces points et le rapport $\frac{m}{m'}$ peut être mesuré si les épaisseurs sont comprises entre certaines limites.

Le champ h au voisinage de S peut être approximativement évalué. En effet, Morand (18) utilisant un calcul de Lamé a montré que s'il existe une d. d. p. V_0 entre un hyperboloïde de révolution et son plan principal non transverse, le champ au voisinage du sommet sur l'axe est donné par la formule :

$$(2) \quad |h| = \left| \frac{\partial V}{\partial x} \right| = 2V_0 \cdot \frac{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{\beta^2} \cdot \frac{1}{\text{Log nep} \left[\frac{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \alpha}}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 - \alpha}} \right]}$$

dans laquelle α et β sont les axes de l'hyperboloïde. Leurs valeurs s'obtiennent en déterminant graphiquement le rayon de courbure en S $\left(\frac{\beta^2}{\alpha} \right)$ et l'angle 2δ des asymptotes $\left(\text{tg } \delta = \frac{\beta}{\alpha} \right)$. En réalité la présence d'un plan entourant cet hyperboloïde apporte une perturbation, mais si le sommet est suffisamment dégagé, la formule (2) fournit quand même une expression approximative du champ.

Le champ h' en M est $\frac{V_0}{e}$, e étant l'écartement des lames.

Le rapport $\frac{h}{h'}$ peut donc être évalué.

Or, j'ai toujours trouvé que ce dernier rapport est nettement supérieur à $\frac{e}{e'}$ ce qui paraît au premier abord surprenant.

Des erreurs dans l'évaluation de α et β ne sauraient expliquer le sens et la grandeur de la différence entre ces deux rapports. Il est plus probable que les conditions auxquelles doit satisfaire l'expérience pour être probante ne sont pas réalisées. En premier lieu, non seulement des ions peuvent échapper à la combinaison mais encore il se peut que les ions libérés proviennent à la fois de l'halogénure et de l'eau ; dans ces conditions, il est impossible d'affirmer l'égalité des rapports $\frac{e}{e'}$ et $\frac{m}{m'}$. En second lieu, les champs h et h' peuvent subir de grandes variations au cours de l'électrolyse.

Pour ces mêmes raisons, on ne saurait rejeter catégoriquement l'hypothèse d'une concentration fonction de la courbure dans l'exemple donné.

Une expérience satisfaisant rigoureusement aux conditions imposées paraît être d'une réalisation difficile. Faisons

observer d'ailleurs que, si une telle expérience nous amenait à écarter définitivement l'hypothèse en question dans des cas bien déterminés, les conclusions du Chapitre IV ne se trouveraient pas infirmées car il n'est pas impossible que la concentration ne dépende nettement de la courbure qu'autant que des forces d'affinité ou d'adhésion existent dans l'intersurface.

RÉSUMÉ

1. J'ai mis en évidence que l'influence de la courbure d'un solide sur sa vitesse d'attaque par un fluide, signalée par M. Reboul dans des réactions entre solides et gaz est un phénomène d'une grande généralité.

a) A condition d'utiliser des solides à surface minutieusement polie et nettoyée, de réaliser des attaques lentes et de les étudier à leurs débuts, on trouve que la courbure intervient nettement dans des réactions de natures variées, en particulier quand on opère en milieu liquide ;

b) J'ai pu étudier certaines d'entre elles quantitativement en utilisant la méthode de Fizeau et montrer qu'une formule, indiquée par M. Reboul, reliant l'épaisseur du dépôt sur un fil au rayon de ce fil se vérifie convenablement en milieu liquide. Pour le plus grand nombre de réactions, seule une étude qualitative a été possible ;

c) J'ai montré que le phénomène se retrouve quand le corps agissant n'est plus réparti uniformément dans le fluide et j'ai étudié le cas où des fils verticaux sont disposés sur le passage d'un courant lent de gaz actif s'échappant d'une solution. D'une manière générale, l'influence de la courbure se traduit dans ce dernier cas de deux manières : α) à un niveau donné l'épaisseur du dépôt est plus grande sur les fils fins ; β) le sel atteint une épaisseur donnée à un niveau d'autant plus élevé que le rayon du fil est plus petit.

2. En vue de l'interprétation des résultats précédents, j'ai recherché la loi d'épaississement, en fonction du temps, de

dépôts transparents formés sur un fil attaqué par un fluide. Cette loi, variable suivant les réactions et les conditions expérimentales, possède toujours la même allure dans les débuts de l'attaque ; l'épaisseur est alors très sensiblement liée au temps par une loi logarithmique.

3. J'ai essayé d'interpréter l'influence de la courbure dans les actions chimiques. A cet effet, j'ai développé deux hypothèses possibles, l'une faisant intervenir des phénomènes de diffusion, l'autre, des forces sélectives d'adhésion ou d'affinité dans l'intersurface. Si aucune de ces hypothèses ne permet d'expliquer les brusques changements de vitesse constatés au cours de l'attaque, la seconde rend compte quantitativement, bien mieux que la première, de la loi d'épaississement au début ainsi que de l'influence de la courbure. En outre cette même hypothèse interprète mieux les particularités de diverses réactions et les résultats obtenus par plusieurs expérimentateurs dans d'autres domaines (adsorption, formation de givre). Des mesures électrométriques entreprises en vue de décider entre ces deux hypothèses n'ont pas permis de conclure nettement. Peut-être y aurait-il lieu de faire intervenir à la fois la diffusion et les forces d'adhésion pour expliquer complètement les phénomènes étudiés. Mais quelle que soit l'interprétation que l'on donne, la courbure nous est apparue comme l'un des facteurs par lesquels se traduit l'influence de la configuration superficielle des solides dans les réactions chimiques, alors que bien souvent cette influence n'est attribuée qu'à l'étendue de la surface.

4. Les ions libérés au cours d'une électrolyse apparaissent de préférence aux points anguleux des électrodes. Ce fait pourrait s'expliquer à la fois par la grande valeur du champ et par la grande concentration en électrolyte au voisinage de ces points. J'ai tenté une expérience pour déter-

miner la part qui revient à ces deux facteurs. Les résultats obtenus ne permettent pas de tirer une conclusion nette. D'ailleurs, en raison de la complexité des phénomènes qui peuvent être mis en jeu, il paraît difficile de réaliser une expérience permettant de conclure avec certitude.

BIBLIOGRAPHIE

1. BECQUEREL. — Mémoire sur de nouveaux effets chimiques produits dans les actions capillaires (*C. R.*, t. **64**, p. 921 et 1213, 1867).
2. REBOUL. — Influence de la forme géométrique des solides sur les actions chimiques qu'ils subissent à basse pression (*C. R.*, t. **155**, p. 1227, 1912). — Réactions chimiques et rayons de courbure (*C. R.*, t. **156**, p. 1376, 1913).
- LUCE et REBOUL. — Influence de la forme géométrique des corps solides sur les actions chimiques qu'ils subissent (*C. R.*, t. **172**, p. 917, 1921).
- LUCE. — Réactions chimiques et rayons de courbure (*C. R.*, t. **172**, p. 1287, 1921).
3. FIZEAU. — Recherches sur plusieurs phénomènes relatifs à la polarisation de la lumière (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 3^e série, t. **63**, p. 385, 1861).
4. MASCART. — Sur la réflexion métallique (*C. R.*, t. **76**, p. 866, 1873).
5. MESLIN. — Sur la polarisation elliptique des rayons réfléchis et transmis par les lames métalliques minces (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 6^e série, t. **20**, p. 88, 1890).
6. VINGENT. — Sur l'épaisseur des couches de passage (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 7^e série, t. **19**, p. 458, 1900).
7. DUFET. — Recueil de données numériques publiées par la Soc. française de Physique Optique, t. III, p. 1167, 1899.
8. WIENER. — Du retard apporté par la réflexion sur les lames métalliques minces (*Wied. Ann.*, t. **31**, p. 637, 1887).
9. DITTE. — Sur quelques propriétés de l'aluminium (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 6^e série, t. **20**, p. 404, 1890).
10. WOOD. — Optique physique traduit par Vigneron et Labrouste, t. I, p. 266, 1913.
11. PASCAL et DECARRIÈRE. — Étude de l'oxydation catalyti-

- que de l'ammoniac (*Bull. Soc. Chim.*, t. **25**, p. 489, 1919).
12. MC. TAGGART. — On the Electrification at the Boundary between a Liquid and a Gas (*Phil. Mag.*, t. **44**, p. 386, 1922).
13. MURRAY. — The Influence of the Size of Colloid Particles upon the Adsorption of Electrolytes (*Phil. Mag.*, t. **44**, p. 401, 1922).
14. TAMMANN et DIEKMANN. — Un indice caractéristique du dégagement des gaz par les corps poreux (*Zeit. anorg. Ch.*, t. **135**, p. 194, 1924).
15. DUCLAUX. — Les Colloïdes, éditeur Gauthier-Villars, p. 154, 1920.
16. MANVILLE. — Combinaisons de l'oxygène et du carbone amorphe (*J. de Ch. Phys.*, t. **5**, p. 297, 1907).
17. GUILLAUME. — Les lois de l'électrisation de contact (*Ann. de Genève*, t. **26**, p. 33, 1908).
18. MORAND. — Étude sur l'émission des rayons positifs (*Ann. de Phys.*, 10^e série, t. **7**, p. 178, 1927).
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Séparation des éléments par électrolyse.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 Juillet 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.



